

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 238, Heft 1

24. Juni 1938

Über Graphitsalze

Von W. RÜDORFF und U. HOFMANN

Mit 4 Abbildungen im Text

SCHAFHEUTL¹⁾ und BRODIE²⁾ haben schon darauf hingewiesen, daß Graphit in konzentrierter Schwefelsäure suspendiert auf Zusatz geringer Mengen Salpetersäure in der Aufsicht stahlblauen Glanz annimmt, in der Durchsicht dagegen purpurfarben erscheint. U. HOFMANN und A. FRENZEL³⁾ konnten zeigen, daß dieser „blaue Graphit“ eine Graphit-Schwefelsäureverbindung ist. Die Bildung dieser Verbindung ist ein auffälliges Beispiel für das laminare Reaktionsvermögen des Graphits. Bei der Umwandlung bleiben die Sechsringebenen des Graphits erhalten. Nur ihr Abstand übereinander wird durch zwischen die Sechsringebenen tretende Schwefelsäure aufgeweitet. Wie teils wir, teils H. THIELE⁴⁾ fanden, erfolgt die Bildung der Graphit-Schwefelsäureverbindung in konzentrierter Schwefelsäure außer durch HNO_3 durch zahlreiche andere Oxydationsmittel, z. B. CrO_3 , KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, PbO_2 , MnO_2 , HJO_3 , HJO_4 , Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Salze, sowie durch anodische Oxydation.

Unsere hier beschriebenen Untersuchungen ergaben, daß Graphit noch mit einer Reihe weiterer konzentrierter anorganischer Säuren bei Gegenwart von Oxydationsmitteln ähnliche Verbindungen gibt, z. B. mit Perchlorsäure, Selensäure, Salpetersäure, und daß diese Verbindungen salzartige Struktur besitzen.

Alle diese Verbindungen sind nur unter den konzentrierten Säuren beständig. Sie werden schon durch Verdünnung der Säure durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt. Auch beim Auswaschen mit organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Azeton und Estern sowie mit Benzol und Toluol erfolgt Zersetzung.

¹⁾ SCHAFHEUTL, J. prakt. Chem. **21** (1840), 155; **76** (1859), 300.

²⁾ B. C. BRODIE, Ann. Chim. Phys. [3] **45** (1855), 351.

³⁾ U. HOFMANN u. A. FRENZEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **63** (1930), 1248; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **37** (1931), 613; **40** (1934), 511; Kolloid-Z. **58**, 8; **61** (1932), 297.

⁴⁾ H. THIELE, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932), 407; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40** (1933), 26.

Die leichte Zersetzlichkeit der Graphitsäureverbindungen durch Wasser schließt aus, daß KRISHNAN und GANGULI¹⁾ bei ihren magnetischen Messungen an „blauem Graphit“ die Graphit-Schwefelsäureverbindung in der Hand gehabt haben. Denn nach ihren Angaben wurden die Präparate 12 Stunden mit Wasser ausgewaschen. Die Meßergebnisse beziehen sich daher auf zu graphitähnlichen Produkten zersetzte Präparate.

I. Allgemeines über die Graphit-Schwefelsäureverbindung

Zur Umwandlung in die blaue Schwefelsäureverbindung müssen dem Graphit mindestens auf 1 g 3—3,1 mval wirksamer Sauerstoff zugeführt werden. Durch Auswaschen mit Pyrophosphorsäure läßt sich der „blaue Graphit“ von der anhaftenden Schwefelsäure befreien, ohne seine blaue Farbe zu verlieren. Wird ein auf diese Weise gereinigtes Präparat mit Wasser behandelt, so entfärbt es sich augenblicklich und nimmt wieder das Aussehen des ursprünglichen Graphits an. In dem Wasser läßt sich jetzt wieder Schwefelsäure nachweisen, die offenbar vorher von dem Graphit festgehalten worden ist.

Bei der Umwandlung von Graphit in „blauen Graphit“ im Pyknometer unter konzentrierter Schwefelsäure läßt die Abnahme des Volumens der Schwefelsäure die Aufnahme von Schwefelsäure in das Graphitgitter erkennen.

Der „blaue Graphit“ zeigt ein besonderes, von Graphit verschiedenes Röntgenbild.

Führt man dem Graphit etwas weniger als 3,1 mval Oxydationsmittel pro Gramm zu, so verändert er gleichfalls sein Aussehen; er ist dann in der Durchsicht braun gefärbt, zeigt aber nicht mehr die blaue Farbe in der Aufsicht. Diese mit geringeren Mengen Oxydationsmittel hergestellten Produkte enthalten nach dem Auswaschen mit Pyrophosphorsäure weniger Schwefelsäure als die blaue Form.

Zu denselben schwefelsäureärmeren Präparaten gelangt man durch Behandeln der blauen Graphitverbindung mit Reduktionsmitteln, wie z. B. FeSO_4 , SnSO_4 , HJ und mit Graphit selbst. Bei hinreichender Menge des Reduktionsmittels bildet sich wieder der Graphit zurück.

Die Röntgenuntersuchung zeigt, daß die Bildung und Rückumwandlung der blauen Graphit-Schwefelsäureverbindung über eine Reihe von Zwischenstufen erfolgt, die wieder durch ein besonderes

¹⁾ N. GANGULI, Philos. Mag. J. Sci. (7) 21 (1936), 355; K. S. KRISHNAN u. N. GANGULI, Current Sci. 3 (1935), 472.

Röntgenbild gekennzeichnet sind. Tabelle 1 bringt die Interferenzen der DEBYE-Aufnahmen.

Wir bezeichnen im folgenden die Zwischenstufen in der Reihenfolge der Reduktion: die höchstoxydierte blaue Form als 1. Stufe, die daraus entstehenden schwefelsäureärmeren Verbindungen als 2., 3. Stufe usw.

Allen Röntgenbildern ist gemeinsam, daß die Prismeninterferenzen des Graphits (200) und $[020^1]$ ihre Lage nicht verändern, während die vom Schichtebenenabstand herrührenden $(00l)$ -Interferenzen verschwinden und dafür neue, für jede Stufe charakteristische $(00l)$ -Interferenzen auftreten. Aus der Unveränderlichkeit der (200)- und (020)-Interferenzen folgt, daß die Sechseckstruktur der Kohlenstoffschichtebenen im „blauen Graphit“ und den Zwischenstufen erhalten geblieben ist. Dagegen verlangt die Indizierung der $(00l)$ -Interferenzen für jede Stufe eine besondere Identitätsperiode senkrecht zu den Schichtebenen. Die Identitätsperiode der blauen Stufe ergibt sich aus den $(00l)$ -Interferenzen zu $7,9_8 \text{ \AA}$ gegenüber $6,6_9 \text{ \AA}$ im Graphit.

Zunächst hatten wir angenommen, daß die Identitätsperiode von etwa 8 \AA zwei Kohlenstoffschichtebenen wie im Graphit umfaßt, die in ungleichen Abständen von $3,5$ und $4,5 \text{ \AA}$ aufeinander folgen. Die nähere Untersuchung ergab aber gewichtige Gründe gegen diese Annahme:

Bei den analogen Verbindungen mit Salpetersäure und Selen-säure zeigen die $(00l)$ -Interferenzen beträchtliche Intensitätsunterschiede, und zwar treten bei der Salpetersäureverbindung die ungeraden Ordnungen, bei der Selensäureverbindung die geraden Ordnungen besonders intensiv auf. Der Strukturfaktor würde aber, unabhängig von der Lage der Anionen in den Schichtlücken, eine umgekehrte Änderung der Intensitätsverhältnisse verlangen.

Befriedigende Intensitäten ließen sich dagegen für die Annahme berechnen, daß die Identitätsperiode von 8 \AA dem Abstand zweier benachbarter Kohlenstoffschichtebenen entspricht. In Übereinstimmung damit konnte an Graphiteinkristallen mikroskopisch eine Aufweitung in Richtung der c -Achse auf das 2—3fache gemessen werden. Unter Berücksichtigung des Schichtebenenabstandes von etwa 8 \AA läßt sich pyknometrisch die Menge ins Gitter aufgenommener Schwefelsäure zu etwa 1 Säuremolekül auf 8 C-Atome berechnen.

¹⁾ Die Indizes beziehen sich auf orthohexagonale Indizierung. Für gleichwertige Indizes wie (110) und (200) oder (310) und (020) geben wir der Einfachheit halber stets nur einen Index an.

Tabelle 1

Interferenzen der DEBYE-Aufnahmen der 1-5-Stufe der Graphit-Schwefelsäureverbindung

1. Stufe (β -Modifik.) $c = 2 \times 7,9, \text{ \AA}$				2. Stufe $c = 2 \times 11,3, \text{ \AA}$				3. Stufe $c = 2 \times 14,7, \text{ \AA}$				4. Stufe $c = 2 \times 18,0, \text{ \AA}$				5. Stufe $c = 2 \times 21,4, \text{ \AA}$			
d in \AA	$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$	Intensität		d in \AA	$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$	Intensität		d in \AA	$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$	Intensität		d in \AA	$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$	Intensität		d in \AA	$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$	Intensität	
		beob.	ber.			beob.	ber.			beob.	ber.			beob.	ber.			beob.	ber.
7,98	002	—	50300	11,3	002	m	706000	14,7	002	sch	990000	18,10	002	sch	21200000	21,4	002	sch	28400000
3,988	004	ssst	568000	5,604	004	ssch	408	7,35	004	—	84000	9,05	004	—	3450000	10,7	004	—	5620000
2,653	006	sst	100000	3,790	006	ssst	965000	4,930	006	sch	21400	6,033	006	—	665000	7,15	006	—	1740000
2,135	200	m		2,834	008	sst	159000	3,698	008	ssst	2460000	4,497	008	sch	120	5,270	008	ssch	118000
2,091	201	m		2,27	0010	—	25	2,958	0010	sst	592000	3,612	0010	ssst	3790000	4,263	0010	m	625000
1,967	008	st	13800	2,114	201	m		2,434	0012	ssch	13800	3,022	0012	sst	960000	3,555	0012	ssst	5150000
1,753	205	sch		2,031	203	sch		2,138	200	m		2,555	0014	ssch	60000	3,066	0014	sst	1395000
1,573	0010	st	7580	1,886	0012	st	45700	2,083	0014	sch	2160	2,264	0016	—	15	2,677	0016	ssch	812000
1,542	207	ssch		1,606	0014	st	43500	2,002	205	m		2,132	200	m		2,384	0018	—	8200
1,313	0012	m	7850	1,422	0016	sch	9120	1,847	0016	m	76500	2,012	0018	sch	18200	2,143	0020	—	3580
1,230	020	m		1,261	0018	sch	6760	1,641	0018	st	66000	2,006	206	m		2,126	200	m	
1,211	022	ssch		1,220	022	st		1,471	0020	ssch	1710	1,818	0020	m	124000	2,010	207	m	
1,128	0014	sch	306	1,163	026	m	6540	1,336	0022	ssch	8300	1,644	0022	st	143000	1,949	0022	—	30500
0,986	0016	m	4890	1,139	0020	m	11300	1,229	020	st	11550	1,509	0024	—	29	1,778	0024	m	165500
				1,032	0022	m	1100	1,221	0024	sch		1,392	0026	—	2640	1,647	0026	st	232000
				0,946	0024	sch	3400	1,183	026	sch		1,292	0028	—	4860	1,531	0028	—	875
				0,874	0026	m		1,150	029	sch	17000	1,229	020	st	6500	1,430	0030	—	1370
								1,136	0026	m	7420	1,207	0030	—		1,341	0032	—	3940
								1,052	0028	—	5500	1,151	0211	m	48300	1,261	0034	—	5580
								0,983	0030	—	1880	1,126	0032	m	3750	1,229	020	st	6480
								0,922	0032	—	15600	1,062	0034	—		1,191	0036	—	
								0,868	0034	m	28500			—		1,150	0213	m	73000
								0,820	0036	m		0,905	0040	—	28	1,127	0038	m	3620
												0,863	0042	m	39800	1,072	0040	—	
												0,824	0044	—	22300			—	
														—		0,894	0048	—	67
														—		0,858	0050	m	59000
														—		0,825	0052	—	28800

Die beobachteten Intensitäten wurden wie folgt bezeichnet: ssst = außerordentlich stark; sst = sehr stark; st = stark; m = mittelstark; sch = schwach; ssch = sehr schwach; sssch = außerordentlich schwach

Dieselben Werte ergaben auch Versuche, bei denen die Schwefelsäure von großen Graphitblättchen rasch mit Pyrophosphorsäure abgewaschen worden war und Versuche nach kurzem Auswaschen mit Dimethylsulfat. Der Berechnung ist daher zugrunde gelegt, daß jeweils 1 Säuremolekül auf 8 C-Atome ins Gitter aufgenommen wird.

Tabelle 2 bringt die beobachteten und die für diese Struktur berechneten Intensitäten der (00*l*)-Interferenzen der 1. Stufen der Graphit-Salpetersäure-, Schwefelsäure- und Selensäureverbindung.

Der Berechnung der Strukturfaktoren wurde der Schichtebenenabstand von 7,98 Å bei der Schwefelsäureverbindung, von 8,25 Å bei der Selensäureverbindung und von 7,84 Å bei der Salpetersäureverbindung zugrunde gelegt. Für die Streufaktoren wurden die Werte von PAULING¹⁾ benutzt. Die Lage der Schwefel- und Selensäuremoleküle wurde so gewählt, daß die S- bzw. Se-Ionen in der Mitte der Schichtebenenlücke lagen mit 2 Kanten des O-Tetraeders parallel den Schichtebenen. Bei einem Abstand von S bis O = 1,6 Å und Se bis O = 1,7 Å betrug der C-Parameter der O-Ionen $\pm 41,7^\circ$ bzw. $\pm 42,9^\circ$. Der schnelle Austausch der Säure legt die Annahme nahe, daß die Anionentetraeder nicht starr im Gitter gebunden sind, sondern um ihre Mittelpunkte Rotationen und Schwingungen ausführen können. Wenn dementsprechend die Streufaktoren der Sauerstoffionen für eine mittlere Schwingungsamplitude von 0,1 Å abgewertet wurden²⁾, ergaben sich sehr befriedigende Intensitäten. Aber auch ohne Abwertung der Streufaktoren und mit etwas anderen Anordnungen der Anionentetraeder ergaben sich noch befriedigende Ergebnisse, so daß die Lage der Anionen noch nicht in allen Einzelheiten gesichert ist.

Bei der Salpetersäureverbindung war eine volle Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten nur zu erhalten, wenn die NO₃⁻-Ionen um $\pm 45^\circ$ aus der Mitte der Schichtenlücke versetzt wurden. Auch hier erfolgte die gleiche Abwertung der Sauerstoff-Streufaktoren.

Bei der Intensitätsberechnung wurden ferner berücksichtigt der Polarisations- und LORENTZ-Faktor für DEBYE-Linien und die Absorption. Die merkliche Absorption der Präparate wird insbesondere verursacht durch die von der Darstellung her anhaftenden Säure. Die Berechnung der Absorption erfolgte mit Hilfe der Internationalen Tabellen³⁾ aus dem Absorptionskoeffizienten (μ) und dem Radius (r) des Präparates. Für die Graphit-Schwefelsäureverbindung wurde für $\mu \times r$ ein Wert von 1,45, für die Selensäureverbindung von 2,60, für die Salpetersäureverbindung von 0,40 errechnet.

Die Extinktion wurde nicht berücksichtigt, obwohl sie bei den (00*l*)-Interferenzen mit sehr großem d hier zweifellos eine Rolle spielt, da die Ausdehnung der Kristalle in Richtung der Schichtebenen verhältnismäßig groß ist.

¹⁾ L. PAULING, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 81 (1932), 1.

²⁾ G. W. BRINDLEY u. F. W. SPIERS, Philos. Mag. J. Sci. (7) 20 (1935), 882 u. 893.

³⁾ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, 2. Band. Berlin 1935.

Tabelle 2
Interferenzen der DEBYE-Aufnahmen der 1. Stufen der Graphit-Säureverbindungen

Graphit-Salpetersäureverbindung $c = 1 \times 7,8_4 \text{ \AA}$ α -Modifikation				Graphit-Schwefelsäureverbindung $c = 1 \times 7,98 \text{ \AA}$ α -Modifikation $c = 2 \times 7,98 \text{ \AA}$ β -Modifikation				Graphit-Überchlorsäure- verbindung $c = 1 \times 7,9_4 \text{ \AA}$ α -Mod.				Graphit-Selensäureverbindg. $c = 1 \times 8,2_6 \text{ \AA}$					
d in \AA	Indiz.	Intensität		d in \AA	α -Mod.		d in \AA	Intensität		d in \AA	Indiz.	Intensität		d in \AA	Indiz.	Intensität	
		beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.			beob.	ber.				
7,83	001	mst	256 000	7,98	001	002	—	5 220	7,94	001	001	—	8,03	001	sch	1 580	
3,925	002	ssst	153 000	3,988	002	004	ssst	61 000	3,985	002	002	ssst	4,028	002	st	26 000	
2,618	003	sst	78 500	2,653	003	006	sst	11 120	2,643	003	003	sst	2,653	003	m-sch	1 650	
2,138	200	m		2,135	200	200*	m		2,132	200	200	m					
				2,091	201	201	m										
2,052	201	st		2,061	201		m		2,059	201	201	m					
1,958	004	sch	2 860	1,967	004	008, 203	st	1 615	1,982	004	004	st	2,014	004	m	1 330	
1,873	202	m		1,859	202		sch		1,853	202	202	sch					
				1,753		205	sch										
1,652	203	m		1,652	203		ssch		1,650	203	203	ssch					
1,567	005	m	7 050	1,573	005	0010	st	955	1,576	005	005	st	1,613	005	ssch	71	
				1,542		207	ssch										
1,444	204	sch		1,438	204		ssch		1,432	204	204	ssch					
1,308	006	sch	1 920	1,318	006	0012	m	1 075	1,318	006	006	m	1,347	006	m	825	
1,263	205	sch							1,265	205	205	ssch					
1,229	020	sch		1,229	020	020	m		1,224	020	020	m					
1,216	021	m		1,211	021	022	ssch		1,214	021	021	sch					
1,172	022	m							1,173	022	022	sch					
1,114	023, 007	m	786	1,128	007	0014	sch	46	1,116	007	007	sch	1,155	007	—	1	
1,042	024	sch							1,044	024	024	ssch					
0,977	008	sch	1 140	0,986	008	0016	m	806	0,983	008	008	m					

Die beobachteten Intensitäten wurden wie folgt bezeichnet: ssst = außerordentlich stark; sst = sehr stark; st = stark; m = mittelstark; sch = schwach; ssch = sehr schwach.

Die Berechnung gibt gut die beobachteten Intensitätsunterschiede der (00*l*)-Interferenzen bei den drei Graphitsäureverbindungen wieder.

Die Verstärkung der geraden Ordnungen und die Schwächung der ungeraden Ordnungen beim Übergang von der Schwefelsäureverbindung zur Selenensäureverbindung erklärt sich daraus, daß der C-Strukturfaktor für die geraden Ordnungen positive, für die ungeraden Ordnungen negative, der S- bzw. Se-Strukturfaktor dagegen für die geraden und ungeraden Ordnungen positive Werte annimmt. Das höhere Streuvermögen des Selenions bewirkt daher ein stärkeres Anwachsen des Gesamtstrukturfaktors für die geraden Ordnungen und entsprechend ein stärkeres Sinken für die ungeraden Ordnungen als das Schwefelion.

Wie von A. FRENZEL aufgenommene Drehaufnahmen von Einkristallen der Graphit-Schwefelsäureverbindung erkennen lassen, tritt die 1. Stufe in 2 Modifikationen, α und β , auf. Sie unterscheiden sich einzig in den (20*l*)-Interferenzen, und zwar verlangen die Linien der β -Modifikation in Richtung der *c*-Achse eine doppelte Identitätsperiode = 15,96 Å. Da die (00*l*)-Interferenzen, welche für die Anordnung in Richtung der *c*-Achse entscheidend sind, bei beiden Modifikationen unverändert sind und auch den gleichen Intensitätsverlauf zeigen, kann die durch die (20*l*)-Interferenzen geforderte Verdoppelung der Identitätsperiode nur durch verschiedene Lage der Schichtebenen in *a*- und *b*-Richtung erklärt werden. Danach ist anzunehmen, daß bei der α -Modifikation die C-Schichtebenen in *a*- und *b*-Richtung identische Lagen besitzen, bei der β -Modifikation dagegen wie im Graphit angeordnet sind. Die β -Modifikation allein wurde meist beobachtet bei Präparaten, die mit HNO₃ oxydiert waren; bei Oxydation mit CrO₃ traten α - und β -Modifikation nebeneinander auf.

Die Identitätsperiode der schwefelsäureärmeren Zwischenstufen wächst mit abnehmendem Schwefelsäuregehalt von Stufe zu Stufe um etwa 3,37 Å. Der Gang der Identitätsperioden bei den einzelnen Stufen läßt sich dadurch erklären, daß der Abstand zwischen einigen Schichtebenen in regelmäßiger Folge auf etwa 8 Å vergrößert ist, während im übrigen der Abstand der Graphitschichten mit etwa 3,37 Å erhalten geblieben ist (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3

Identitätsperioden der Graphit-Schwefelsäureverbindungen
ermittelt aus den (00*l*)-Interferenzen auf Debyeaufnahmen

1. Stufe	$n \times 7,98 \text{ Å} = 7,98 \text{ Å}$
2. „	$n \times 11,33 \text{ „} = 7,98 \text{ „} + 1 \times 3,35 \text{ Å}$
3. „	$n \times 14,72 \text{ „} = 7,98 \text{ „} + 2 \times 3,37 \text{ „}$
4. „	$n \times 18,09 \text{ „} = 7,98 \text{ „} + 3 \times 3,37 \text{ „}$
5. „	$n \times 21,46 \text{ „} = 7,98 \text{ „} + 4 \times 3,37 \text{ „}$
11. „	$n \times 41,68 \text{ „} = 7,98 \text{ „} + 10 \times 3,37 \text{ „}$

In der blauen 1. Stufe der Graphit-Schwefelsäureverbindung sind in jeder Schichtenlücke des Graphits Schwefelsäureschichten eingelagert. Bei den schwefelsäureärmeren Verbindungen ist nur noch jede 2. bzw. 3., 4., 5. usw. Schichtenlücke durch eingelagerte Schwefelsäureschichten aufgeweitet. Abb. 1 bringt eine schematische Darstellung der Strukturen der 1., 2., 3. und 6. Stufe.

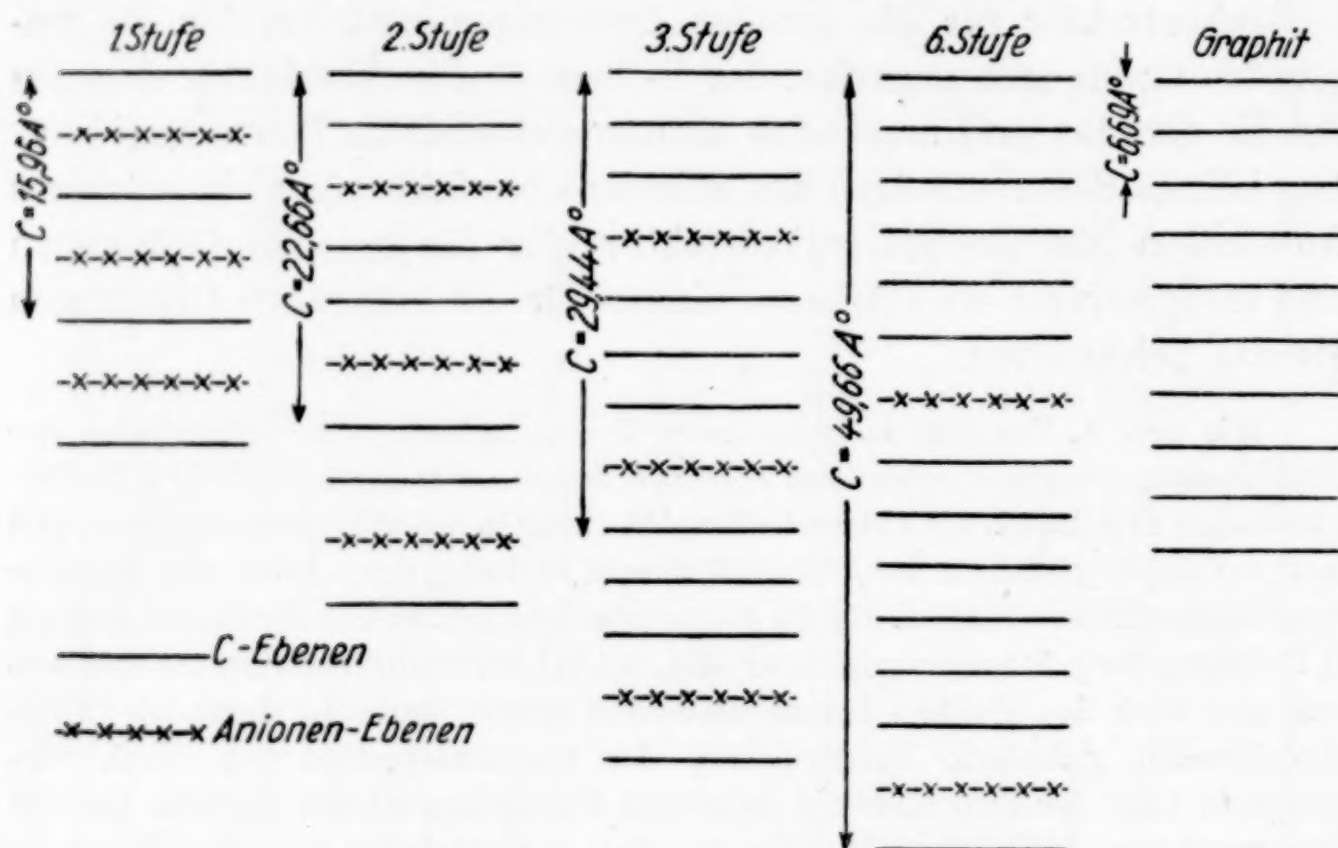


Abb. 1. Schematische Darstellung der Schichtfolge der Graphitsalze (Schnitt senkrecht zu den Schichtebenen)

Tabelle 1 enthält die für diese Annahme berechneten (00 l)-Intensitäten.

Die (hkl)-Interferenzen der Drehaufnahmen von Einkristallen dieser Stufen verlangen eine Verdoppelung der Identitätsperiode in Richtung der c -Achse, also eine Identitätsperiode von $22,66 \text{ \AA}$ bei der 2. Stufe. Dem entspricht die Indizierung. Aus diesem Grunde wurde auch zum besseren Vergleich hier die β -Modifikation der 1. Stufe aufgeführt.

Der Berechnung wurden die aus Tabelle 3 zu entnehmenden Parameter der C-Atome zugrunde gelegt. Die Lage der Anionentetraeder war die gleiche wie bei der 1. Stufe. Die Streufaktoren der Sauerstoffionen wurden für eine mittlere Schwingungsamplitude von $0,1 \text{ \AA}$ abgewertet. Der Schwefelsäuregehalt wurde nur bei der 1.—3. Stufe berücksichtigt. Die Werte betragen in Säuremolekülen zu C-Atomen ausgedrückt: 1 : 8 bei der 1. Stufe, 1 : 18 bei der 2. Stufe und 1 : 27 bei der 3. Stufe. Bei den schwefelsäureärmeren Stufen konnte der Einfluß der Anionen auf den Gesamtstrukturfaktor unbedenklich vernachlässigt werden. Der Polarisations- und LORENTZ-Faktor wurden in die Berechnung einbezogen. Die Absorption wurde nicht berechnet, da insbesondere bei den schwefelsäureärmeren Stufen die Absorption durch die Säure nur gering ist. Zum besseren

Vergleich sind in Tabelle 1 die Intensitäten der 1. Stufe auch ohne Absorption berechnet. Unberücksichtigt blieb die Extinktion. Daher bekommen die innersten Interferenzen mit sehr großem d viel zu hohe Intensitätswerte.

Die Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten ist befriedigend. Insbesondere bekommen bei den schwefelsäureärmeren Stufen die nicht auftretenden (00 l)-Interferenzen sehr kleine Intensitätswerte. Die Interferenzfolge der einzelnen Stufen täuscht eine kontinuierliche Verlagerung der (00 l)-Interferenzen von der blauen Graphit-Schwefelsäureverbindung über die Zwischenstufen in die (002)-, (004)-, (006)-Interferenzen des Graphits dadurch vor, daß der Strukturfaktor für benachbarte Interferenzen sehr hohe Werte annimmt, z. B. (006)/(008) und (0012)/(0014) bei der 2. Stufe und (008)/(0010) und (0016)/(0018) bei der 3. Stufe usw.

Auffallend ist zunächst die Tatsache, besonders im Hinblick auf die Umwandlung der einzelnen Stufen ineinander, daß die Anionenschichten immer gleichen Abstand voneinander besitzen. Wenn z. B. durch Reduktion aus der 2. Stufe mit regelmäßiger Verteilung der Anionenschichten in jeder 2. Schichtenlücke die 3. Stufe mit Anionenschichten in jeder 3. Schichtenlücke entsteht, muß mindestens der größte Teil der Anionenschichten aus dem Kristallgitter austreten und es müssen neue Schichten aus der umgebenden Säure in den entsprechenden Lücken wieder eingelagert werden. Jedoch würde eine Verteilung der Anionenschichten in der 3. und den folgenden Stufen, die sich von der 2. Stufe nur durch Austritt von Anionenschichten ableiten ließe und in der die Anionenschichten dann immer in geradzahligen Schichtenlücken aufeinander folgten (für die 3. Stufe z. B. abwechselnd in jeder 2. und 4. Schichtenlücke) das Auftreten von intensiven (00 l)-Überstrukturinterferenzen verlangen¹⁾, die mit Sicherheit nicht gefunden wurden. Ferner sollte man bei jeder solchen unregelmäßigen Anordnung der Anionenschichten weitere Zwischenstufen als die bisher beobachteten erwarten, z. B. zwischen der 2. und 3. Stufe noch Verbindungen, bei denen das Verhältnis der mit Anionen beladenen Schichten zu den anionenfreien Schichten zwischen 1:1 und 1:2 liegt. Solche Stufen konnten gleichfalls nicht beobachtet werden. Vielmehr erfolgt bei schrittweiser Oxydation und Reduktion das Auftreten der einzelnen Stufen diskontinuierlich.

¹⁾ Die Berechnung ergibt für diesen Fall folgende Intensitäten: (007) 112 000, (009) 172 000, (0011) 67 000, (0015) 14 200, (0017) 19 400, (0021) 7160. Wie der Vergleich mit Tabelle 1 lehrt, müßten alle diese (00 l)-Interferenzen sichtbar werden.

In Abb. 2 sind die (00*l*)-Interferenzen von Graphit-Schwefelsäurepräparaten in Abhängigkeit von den verbrauchten Mengen Oxydationsmittel aufgetragen. Mit zunehmender Oxydation werden die Interferenzen der nächsthöheren Oxydationsstufe intensiver,

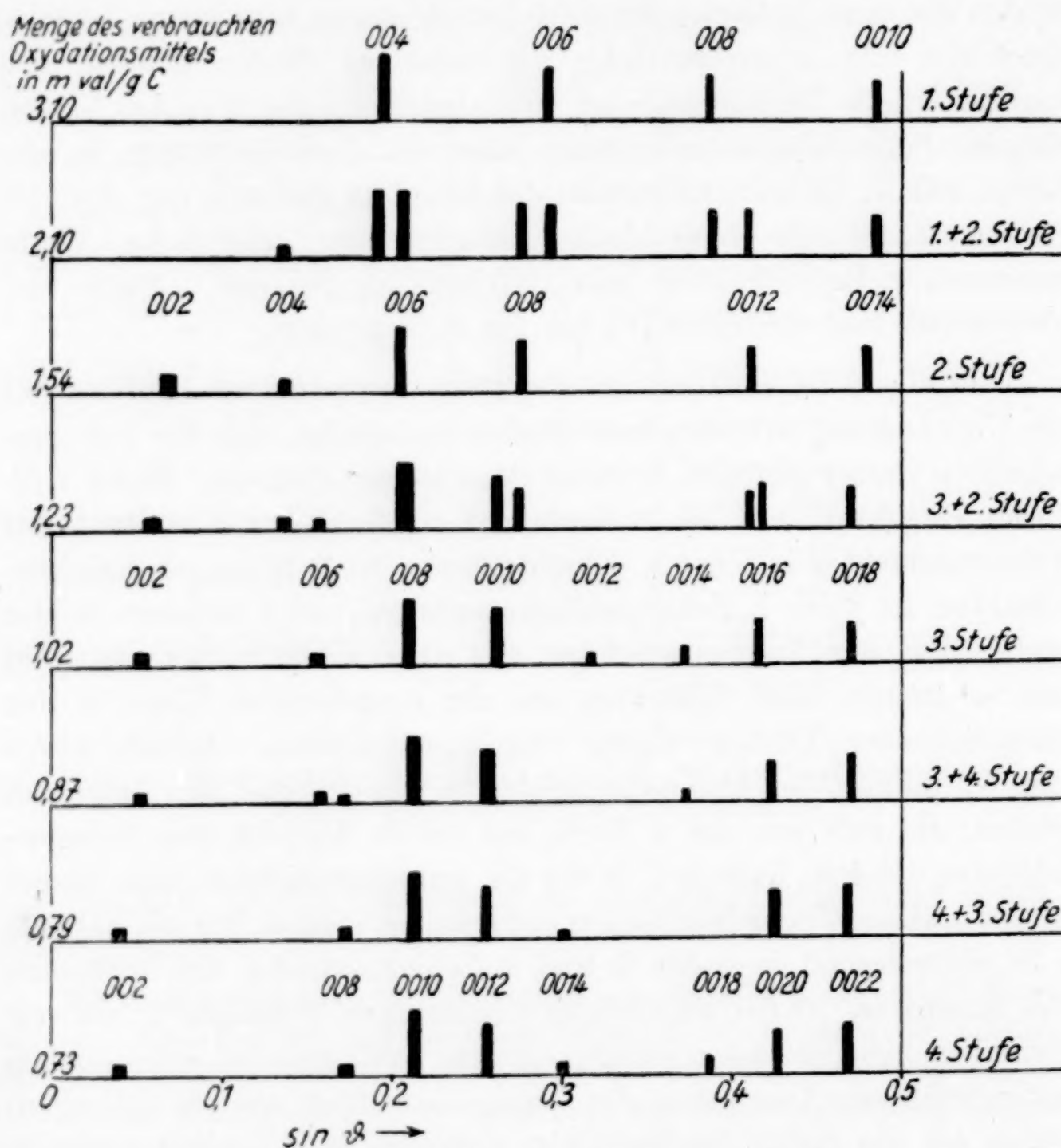


Abb. 2. Interferenzfolge bei schrittweiser Oxydation

während die der niederen Oxydationsstufe schwächer werden, ohne daß neue Zwischenverbindungen entstehen. Besonders deutlich ist dieser diskontinuierliche Übergang z. B. bei dem Präparat, dem 1,23 mval wirksamer Sauerstoff pro 1 g zugeführt waren. Das Röntgenbild dieses Präparates zeigt deutlich die (00*l*)-Interferenzen der 2. und 3. Stufe nebeneinander. Dieses Ergebnis macht auch eine nur statistische Verteilung der Anionen-Schichtebenen unwahr-

scheinlich, die gleichfalls einen kontinuierlichen Übergang zwischen den einzelnen Stufen ergeben sollte.

II. Konstitution der Graphit-Schwefelsäureverbindung

Daß eine chemische Verbindung zwischen Schwefelsäure und Graphit im „blauen Graphit“ und in den Zwischenprodukten der Umwandlung vorliegt, beweisen folgende Beobachtungen:

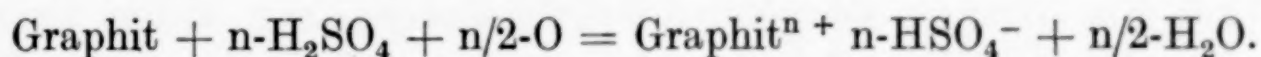
1. Die Aufweitung der Schichtebenenabstände, die pyknometrischen Messungen und der Schwefelsäuregehalt nach dem Auswaschen zeigen, daß Schwefelsäure zwischen die Schichtebenen des Graphitgitters aufgenommen wird.

2. Die Aufnahme von Schwefelsäure in das Graphitgitter erfolgt nur in Gegenwart von Oxydationsmitteln.

3. Die blaue Graphitverbindung und die Zwischenstufen wirken oxydierend auf FeSO_4 , SnSO_4 , HJ und Graphit selbst. Die durch Reduktion der blauen Verbindung entstandenen Zwischenstufen sind identisch mit denen, die bei unvollständiger Oxydation von Graphit erhalten werden.

4. Die im Gitter selbst nach tagelangem Auswaschen mit Pyrophosphorsäure festgehaltene Menge Schwefelsäure steigt mit der verbrauchten Sauerstoffmenge bei der Herstellung, und zwar wird, (wie die Versuche 1a, 106, 108, 109 in Tabelle 5 und die Versuche 47, 51, 58, 2 in Tabelle 7 zeigen) bei nicht zu starker Oxydation im Durchschnitt auf 1 mval Schwefelsäure nur wenig mehr als 1 mval Oxydationsmittel verbraucht.

Alle Ergebnisse sprechen dafür, daß aus Graphit und Schwefelsäure im wesentlichen ein Graphitbisulfat entstanden ist nach der Gleichung:



Das Oxydationsmittel nimmt einen Teil der vierten Valenzelektronen der C-Atome auf, wobei die C-Ionen im Schichtebenenverband bleiben. Es kann sein, daß diese positiven Ladungen sich gleichmäßig über die ganze Schichtebene verteilen, ohne an bestimmte Plätze gebunden zu sein. Dadurch wird jede C-Schichtebene zu einem Makrometallion und kann entsprechend ihrer positiven Ladung HSO_4^- -Ionen binden.

Die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der blauen Schwefelsäureverbindung und der Zwischenstufen erfolgte:

1. durch pyknometrische Bestimmung der aufgenommenen Schwefelsäure;
2. durch analytische Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes;
3. durch Bestimmung der Menge des bei der Darstellung verbrauchten Oxydationsmittels;
4. durch Bestimmung der oxydierenden Wirkung auf Reduktionsmittel.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Graphitverbindungen dienten folgende Graphitsorten¹⁾:

1. Ein deutscher Graphit der Kropfmühl A. G., München, „Großflocke S 40 100% C“. Der Graphit wurde zwischen zwei Sieben von 400 und 700 Maschen pro cm² ausgesiebt. Der Durchmesser der Flocken betrug dann 0,3—0,5 mm, die Dicke etwa 0,05—0,1 mm. Aschegehalt dieser Fraktion 0,3%. Im folgenden bezeichnet mit: S 40 — 100% C.

2. Ein deutscher Graphit der Kropfmühl A. G., München, „Großflocke S 40 96—98% C“. Der Aschegehalt der Siebfraktion zwischen 400 und 700 Maschensieb betrug 3,2%. Im folgenden bezeichnet mit: S 40 — 97% C.

3. Ein Ceylongraphit in Stücken von MERCK. Der Graphit wurde gepulvert und zwischen einem 400- und 700-Maschensieb ausgesiebt. Aschegehalt: 3,5%. Im folgenden bezeichnet mit: Ceylon — 97% C.

4. Ein Ceylongraphit in Chips unbekannter Herkunft mit einem Aschegehalt von 0,7%. Der Durchmesser der Chips betrug etwa 1—4 mm. Die Dicke etwa 0,5—1 mm. Im folgenden mit „Chips“ bezeichnet.

Für die elektrochemischen Versuche wurden noch herangezogen:

5. Ceylongraphit „reinst“ in Stücken von MERCK. Aschegehalt: 0,3%.

6. Hochofengraphitblättchen von 0,5—1 cm Größe, die uns Prof. WESSELSKI-Leningrad, zur Verfügung stellte.

7. Graphit-Einkristalle von etwa 2 mm Durchmesser, die uns Herr Prof. A. SCHLEEDE zur Verfügung stellte. Diese Einkristalle dienten auch zur Darstellung für die hier mitverwendeten Drehaufnahmen.

Da die Graphit-Schwefelsäureverbindungen nur unter konz. Säure beständig sind und es nicht gelang, sie rein zu isolieren, war die analytische Untersuchung mit unvermeidlichen Fehlern verbunden. Es wurden nach Möglichkeit verschiedene Wege eingeschlagen, um die Ergebnisse zu sichern. Die wichtigsten Versuche sind in den Tabellen 4—8 zusammengefaßt. Dabei ist der Gehalt an Säure durch die Anzahl der C-Atome angegeben, auf die 1 Äquivalent bzw. 1 Molekül Säure kommt.

¹⁾ Den Herren SCHLEEDE und WESSELSKI und der Firma Kropfmühl A. G., München sagen wir auch an dieser Stelle unseren Dank für ihr freundliches Entgegenkommen.

I. Pyknometrische Bestimmung der aufgenommenen Menge Schwefelsäure

Bei der Oxydation von Graphit im Pyknometer mit einer Lösung von Chromsäureanhydrid in konz. Schwefelsäure zu der blauen 1. Stufe der Graphit-Schwefelsäureverbindung läßt sich die von dem Umwandlungsprodukt verdrängte Säuremenge bestimmen. Aus der verdrängten Säuremenge, den spez. Gewichten des Graphits und der Säure und der röntgenographisch gemessenen Aufweitung des Graphitgitters berechnet sich die von 1 g Graphit in das Gitter aufgenommene Menge Schwefelsäure nach folgender Formel:

$$x = \frac{A \cdot d_1}{d_2} - \frac{b}{a}.$$

A = Aufweitung des Graphitgitters in Richtung der c -Achse = $\frac{7,98}{3,35} = 2,38$.

d_1 = spez. Gewicht der Säure;

d_2 = spez. Gewicht des Graphits;

a = angewandte Menge Graphit;

b = verdrängte Säuremenge.

Die Bestimmung erfolgte in einem Pyknometer von 10 cm³ Inhalt mit kalibriertem Steigrohr. Nach erfolgter Oxydation des Graphits wurde zur Entfernung der etwa an der Oberfläche des Graphits sich gebildeten Gase mehrere Stunden evakuiert. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse einer Reihe von Bestimmungen zusammengestellt.

Tabelle 4

Schwefelsäuregehalt und spezifisches Gewicht der 1. Stufe der Graphit-Schwefelverbindung aus pyknometrischen Messungen (Inhalt des Pyknometers 10 cm³)

Graphit		Säure			Säuregehalt der Graphitverbindung		Spez. Gew.
Sorte	angewandte Menge	spezifisches Gewicht	Gehalt an wirksamem Sauerstoff in mval/cm ³	verdrängte Menge	Von 1 g Graphit aufgenommene Menge H ₂ SO ₄ in g	Mol Säuren/ C-Atome	
Ceylon 97 % C 700 Maschensieb	0,4218	1,839	0,170	0,3218	1,177	1 : 6,9	2,07
	0,9060	1,845	0,465	0,6920	1,181	1 : 6,9	2,07
	0,6825	1,845	0,465	0,5151	1,189	1 : 6,9	2,08
S 40—100 % C 200-Maschensieb	0,2272	1,836	0,275	0,1835	1,126	1 : 7,2	2,02
700-Maschensieb	0,2644	1,836	0,275	0,2035	1,166	1 : 7,0	2,06

Der Gehalt an Säuremolekülen ergibt sich danach zu etwa 1 auf 7 C-Atome. Doch hat dieser Wert als Differenzwert einer notwendigerweise ungenauen Bestimmung keine sehr große Genauigkeit.

Aus der aufgenommenen Menge Schwefelsäure ergibt sich das spez. Gewicht der blauen Graphit-Schwefelsäureverbindung zu $\sim 2,1$.

2. Analytische Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes

Zur analytischen Bestimmung der im Graphit gebundenen Schwefelsäuremenge muß die von der Darstellung her anhaftende Säure entfernt werden. Es gelang nicht, die Verbindungen aus dem Säuregemisch ohne Veränderung zu isolieren. Dies zeigen insbesondere die weiter unten beschriebenen Versuche am Graphitnitrat. Jede Zufuhr von Wasser bewirkt sofortige Zersetzung. Hierzu genügt schon der Wasserdampfgehalt der Luft. Beim Absaugen verliert z. B. die blaue 1. Stufe schnell ihre blaue Farbe. Der Graphit nimmt oberflächlich eine blaugraue Färbung an und wird schließlich wieder metallisch glänzend. Diese Rückumwandlung durch Luftfeuchtigkeit erfolgt auch bei den schwefelsäureärmeren Zwischenstufen, wie die Röntgenuntersuchung zeigt, die schließlich wieder das Röntgenbild des Graphits erkennen läßt.

Bei dieser Zersetzung wird die Schwefelsäure zurückgebildet. Es entsteht aber offenbar nicht ein der Schwefelsäureverbindung entsprechendes Graphithydroxyd, sondern es entstehen andere Kohlenstoffoxydationsprodukte, unter denen zum geringen Teil CO_2 , CO und auch O_2 nachgewiesen werden konnten.

Organische, insbesondere sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Äther, Alkohol, Eisessig, Ester, bewirken augenblicklich Zersetzung der Graphit-Schwefelsäureverbindungen. Auch mit wasserfreiem Benzol und Toluol erfolgt Reaktion, wahrscheinlich unter Bildung von Benzol- und Toluolsulfosäuren. Desgleichen bewirkt Dimethylsulfat, das wegen seiner Mischbarkeit mit Schwefelsäure zunächst geeignet erschien, die anhaftende Säure zu entfernen, bei längerem Auswaschen Rückumwandlung in schwefelsäureärmere Stufen. In eisgekühltem Dimethylsulfat, dem geringe Mengen CrO_3 zugesetzt sind, bleibt dagegen bei kurzer Einwirkungsdauer die blaue Farbe der 1. Stufe erhalten. Ohne Einwirkung auf die Graphit-Schwefelsäureverbindung sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, ferner CCl_4 , CHCl_3 und CS_2 . Diese mischen sich aber nicht mit konzentrierter Schwefelsäure und scheiden daher als Waschflüssigkeiten aus.

Mit wasserfreien starken anorganischen Säuren, wie HNO_3 , HClO_4 , setzen sich die Graphit-Schwefelsäureverbindungen zu analogen Verbindungen um (s. u. III.) und geben auch die im Gitter gebundene Schwefelsäure fast vollständig ab. Als einzige Säure, die

sich zur Entfernung der anhaftenden Schwefelsäure eignete, zeigte sich wasserfreie Pyrophosphorsäure. Die durch Erhitzen von konzentrierter Phosphorsäure auf 213° erhaltene Pyrophosphorsäure erstarrt meist erst nach Monaten, so daß sie als sirupähnliche Flüssigkeit angewendet werden kann.

Infolge der hohen Viskosität der kalten Pyrophosphorsäure dauert das Auswaschen tagelang. Nach 10—12maligem Auswaschen und Absaugen auf Jenaer Glasfritten läßt sich im Filtrat kein SO_4^{--} mehr nachweisen. Die Graphit-Schwefelsäureverbindung behält noch den blauen Glanz, auch die Röntgenuntersuchung zeigt, daß die 1. Stufe erhalten bleibt. Die auf diese Weise behandelten Präparate wurden mit Wasser mehrere Stunden erhitzt. Dabei gab der Graphit 85 bis 95% seines Schwefelsäuregehaltes an das Wasser ab. Um die restliche, hartnäckig zurückgehaltene Schwefelsäure zu bestimmen, wurde der Graphit mit Na_2O_2 vollständig oxydiert.

Bei der Darstellung der Graphit-Schwefelsäureverbindungen findet eine mehr oder weniger feine Zerteilung des ursprünglichen Graphits statt. Daher geht beim Absaugen immer ein geringer Anteil durch die Glasfritte bzw. setzt sich in der Glasfritte fest. Dieser Verlust beträgt bei den zur Analyse verwendeten Graphiten etwa 3% und ist in den Werten der Tabellen 5 und 7 berücksichtigt.

Das Säuremolekül: C-Atom-Verhältnis der ersten Stufe ergibt sich auf diesem Wege zu 1 : 27 bis 1 : 33 (Tabelle 5, Spalte 8). Dieser Wert entspricht etwa den Werten, die aus dem Verbrauch an Oxydationsmitteln bei der Darstellung und aus der oxydierenden Wirkung der blauen Präparate ermittelt wurden, vgl. Tabelle 5, wenn man zugrunde legt, daß HSO_4^- -Ionen gebunden sind.

Die aus dem Verbrauch an Oxydationsmitteln und der oxydierenden Wirkung bestimmten Werte 1 : 24 bis 1 : 27 liegen etwas höher. Dies dürfte darauf beruhen, daß bei dem langen Auswaschen doch schon ein geringer Teil der Bisulfationen durch Pyrophosphationen ersetzt wird. Beim Auswaschen mit $60\text{--}80^{\circ}$ warmer Pyrophosphorsäure sinkt daher auch infolge zunehmender Dissoziation der Pyrophosphorsäure der Gehalt an Bisulfat noch weiter. Vgl. Versuch 88 und 89, Tabelle 5.

Der Wert von 1 : 24 bis 1 : 27 stimmt aber nicht überein mit dem Ergebnis der pyknometrischen Bestimmungen, die einen Gehalt von etwa 1 Säuremolekül auf 7 C-Atome fordern.

Danach ist zu schließen, daß außer SO_4H^- -Anionen auch noch Säuremoleküle ins Gitter aufgenommen werden, die von der Pyrophosphorsäure bei tagelangem Auswaschen verdrängt werden. Die Menge der Säuremoleküle muß ein Vielfaches der Menge der Anionen betragen.

Tabelle 5
Oxydationsgrad der 1. Stufe der Graphit-Schwefelsäureverbindung

Versuch	Graphit	Oxydation mit				Oxydationsgrad aus			
		CrO ₃		Mn ⁺⁺⁺		Oxydations- mittelverbrauch: Äquiv./C-Atome	SO ₄ ⁻⁻⁻ -Bestim- mung nach tage- lang. Auswasch. mit H ₄ P ₂ O ₇ ; HSO ₄ ⁻ /C-Atome	Reduktion mit	
		zugeführt mval/l g C	verbraucht mval/l g C	zugeführt mval/l g C	verbraucht mval/l g C			Fe ⁺⁺ : Äquiv./ C-Atome	Sn ⁺⁺ : Äquiv./ C-Atome
104	S. 40 100% C	12,50	5,05 ¹⁾			1:16,5			1:23,7
101		12,50	4,10 ¹⁾			1:20,3			1:25,0
100		7,50	3,85			1:21,6			1:25,3
108		6,50	3,82			1:21,8	1:28,7		
75				5,60	3,64 ²⁾	1:22,9			
76				5,60	3,61 ²⁾	1:23,1			
77		5,41	3,92			1:21,2			1:25,0
88		4,79	3,69			1:22,6	1:33,3 ³⁾		
73		4,76	3,62			1:23,0			1:25,7
72		3,85	3,49			1:23,9			1:26,6
69				3,92	3,32	1:25,1			
70				3,72	3,32	1:25,1			
39	S. 40 97% C	~3,6	~3,6			~1:23		1:25,7	
19		3,51	3,51			1:23,7		1:26,8	
20 a	Ceylon 97% C	~3,1	~3,1			~1:27		1:31,7	
21 a		~3,1	~3,1			~1:27		1:31,6	
1 a		~3,1	~3,1			~1:27	1:27,7		
109	S. 40 100% C	3,12	3,12			1:26,7	1:33,5		
106		3,12	3,12			1:26,7	1:34,5		
89		3,12	3,12			1:26,7	1:38,0 ³⁾		
66		3,03	3,03			1:27,5			1:30,6
68		3,03	3,03			1:27,5			1:30,5 ⁴⁾
81		3,03	3,03			1:27,5			1:30,2 ⁴⁾

Es wurde nun versucht, möglichst schnell auszuwaschen, um nur die äußerlich anhaftende Schwefelsäure zu entfernen, ohne die ins Gitter aufgenommenen Schwefelsäuremoleküle zu verdrängen. Dazu eigneten sich 0,5—1 cm große, gut ausgebildete Blättchen von Hochofengraphit. Durch Auskochen mit Salzsäure und nachfolgende Behandlung bei 900° im Chlorstrom wurden die Blättchen soweit gereinigt, daß ihr Aschegehalt nur noch 0,7% betrug. Die Blättchen wurden anodisch in konz. Schwefelsäure oxydiert, bis sie sich einheitlich stahlblau gefärbt hatten und an ihrer Oberfläche sich Sauerstoff

¹⁾ Einwirkungsdauer bei Versuch 104 24 Stdn.; bei Versuch 101 $\frac{3}{4}$ Stdn.

²⁾ Versuch 75 $1\frac{1}{2}$ Stdn., Versuch 76 $3\frac{1}{2}$ Stdn. geschüttelt.

³⁾ Mit warmer H₄P₂O₇ ausgewaschen.

⁴⁾ Versuch 68 26 Std., Versuch 81 66 Stdn. geschüttelt.

zu entwickeln begann. Darauf wurden sie durch Abstreifen an den Gefäßwandungen von dem größten Teil der anhaftenden Säure befreit und in eine Schale mit Pyrophosphorsäure gebracht, dort gut umgewälzt und ihre Oberfläche öfters mit einem dünnen Platindraht abgestrichen. Nach kurzer Zeit wurden die Blättchen dann in eine zweite Schale mit frischer Pyrophosphorsäure gebracht unter Anwendung derselben Reinigungsoperation. Dieser Vorgang wurde 4—5 mal wiederholt. Die Einwirkungsdauer der Pyrophosphorsäure betrug so nur 1—1½ Stunden. Die Analyse dieser Blättchen ergab einen Gehalt an Säuremolekülen zu C-Atomen von rund 1 : 8 (vgl. Versuch 131 und 134, Tabelle 6) in befriedigender Übereinstimmung mit den pyknometrischen Messungen.

Tabelle 6
Schwefelsäuregehalt der 1. Stufe der Graphit-Schwefelsäureverbindung

Versuch	Graphit	Oxydat.-Grad aus Oxydat.-mittel- Verbrauch in Äquiv./C-Atome	SO ₄ --Bestimmung nach kurzem Auswaschen: H ₂ SO ₄ /C-Atome
131	} Blättchen	anodisch oxydiert	1 : 8,1
134			1 : 8,4
24	} Chips	1 : 23,9	1 : 8,1
25			1 : 7,8

Auch bei kurzer Einwirkungsdauer von eisgekühltem Dimethylsulfat auf blaue Präparate, die aus grobkristallinem Ceylongraphit (Chips) mit Chromschwefelsäure hergestellt waren, gelang es, im wesentlichen nur die anhaftende Säure zu entfernen. Schon nach viermaligem kurzen Auswaschen war im Filtrat keine beträchtliche SO₄--Reaktion mehr zu beobachten. Zur Entfernung des Dimethylsulfats wurden die Präparate mit eiskaltem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Die Analysen ergaben gleichfalls Werte von etwa 1 : 8. (Vgl. Versuch 24 und 25, Tabelle 6.)

3. Bestimmung der Menge des bei der Darstellung verbrauchten Oxydationsmittels

Um die zur Bildung der Graphitbisulfatverbindungen benötigten Mengen an Oxydationsmittel zu bestimmen, eignete sich als bequemstes Oxydationsmittel eine Lösung von Chromsäureanhydrid in konz. Schwefelsäure. Das unverbrauchte CrO₃ wurde im Filtrat jodometrisch bestimmt.

Der Oxydationsmittelverbrauch ist abhängig von der Einwirkungsdauer des Oxydationsmittels und der kristallinen Beschaffenheit des Graphits. Großflockiger Graphit (S 40—100% C) von

0,3—0,5 mm Kristallgröße verbraucht restlos das zugesetzte CrO_3 , wenn bei Zimmertemperatur insgesamt bis zu 3,6 mval wirksamer Sauerstoff auf 1 g Graphit zugeführt worden war. Bei weiterem CrO_3 -Zusatz steigt der Sauerstoffverbrauch nur langsam und erreicht bei 12,5 mval zugeführtem Sauerstoff und einstündiger Einwirkungs-dauer einen Endwert von 4,1 mval auf 1 g C. Jedoch kann die Oxydation noch weiter gehen, wenn die Einwirkung mehrere Stunden und bei erhöhter Temperatur erfolgt (vgl. Versuch 104). Zermahlener Ceylongraphit, 97% C, durch das 400-Maschensieb gesiebt, verbraucht bedeutend mehr Sauerstoff. Bis 5,4 mval Sauerstoff/1 g C wird das gesamte CrO_3 verbraucht.

Die untere Grenze für die Bildung der 1. Stufe liegt bei 3,0 bis 3,1 mval Sauerstoff auf 1 g C. Die mit 3,1 mval und mehr Sauerstoff dargestellten blauen Graphitbisulfatpräparate geben identische Röntgenbilder. Es ist anzunehmen, daß bei höherer Konzentration an wirksamem Sauerstoff und längerer Einwirkungs-dauer die Bildung von Nebenoxydationsprodukten der Kohlenstoffatome an den Schicht-rändern stark begünstigt wird gegenüber der schnell verlaufenden Elektronenabgabe der C-Schichtebenen. Die aus dem CrO_3 -Verbrauch sich berechnenden Äquivalent : C-Werte sind daher nur obere Grenzwerte.

Eine ungefähre Bestimmung des Oxydationsmittelverbrauches an der 2. Stufe war auf folgende Weise möglich: Zu einer Graphit-suspension in konz. Schwefelsäure wurde tropfenweise Chrom-schwefelsäurelösung gegeben und nach einer Einwirkungszeit von 5—10 Minuten beobachtet, wann die ersten blau gefärbten Teilchen der 1. Stufe auftraten. Da, wie schon beschrieben, ein Teil des Graphits immer kolloidal zerteilt wird, war das Auftreten der ersten gut sichtbaren blauen Teilchen nur bei einem gewissen Überschuß an Oxydationsmittel zu beobachten.

Beim Absaugen dieser Präparate gingen die blauen, höher oxydierten, sehr feinen Teilchen durch die Glasfritte bzw. setzten sich in ihr fest und auf dem Filter blieb der gröbere Anteil zurück, der nur aus 2. Stufe bestand. Daher fielen die aus der Sulfatbestimmung und der oxydierenden Wirkung auf FeSO_4 und SnSO_4 berechneten Äquivalent : C-Werte niedriger aus, als dem Verbrauch an Oxydationsmittel bei der Herstellung entsprach. (Tabelle 7, Versuch 48 bis 82.) Wurde die Reduktion mit SnSO_4 ohne vorherige Filtration des Graphitbisulfats vorgenommen, so wurden die Unterschiede

Tabelle 7
Oxydationsgrad der 2.—6. Stufe der Graphit-Schwefelsäureverbindung

Versuch	Graphit	Oxydation mit CrO ₃ ; zugeführte mval/l g C	Oxydationsgrad aus				Im Röntgenbild erkennbare Stufe
			Oxydations- mittelverbrauch: Äquiv./C-Atome	SO ₄ ⁻ -Bestim- mung nach tage- lang. Auswasch. mit H ₄ P ₂ O ₇ ; HSO ₄ ['] /C-Atome	Reduktion mit		
					Fe ⁺⁺ : Äquiv./ C-Atome	Sn ⁺⁺ : Äquiv./ C-Atome	
48	S. 40 97% C	1,862	1: 44,7		1:51,4		} Sauerstoff- verbrauch ermittelt aus dem Auftreten der ersten blauen Teilchen
47		1,844	1: 45,2	1:49,5			
51	S. 40 100% C	1,822	1: 45,7	1:50,0			
58		1,741	1: 47,8	1:56,4			
82		1,725	1: 48,3			1:55,5	
96		1,543	1: 54,0			1:55,9 ¹⁾	
50				1:53,8			
57				1:54,7			
43		} mit Cl ₂ oxy- diert			1:55,0		
67						1:56,2	
102						1:57,2	
103		1,226	1: 68,0				2 + 3
79		1,157	1: 72,0				3 + 2
2	Ceylon 97% C	1,125	1: 74,0	1:83,0			3 + 2
99 _c	S. 40 100% C	1,016	1: 82,0				3
5	Ceylon 97% C	0,936	1: 89,0				3
86	S. 40 100% C	0,868	1: 96,0			1:105 ¹⁾	3 + 4
99 _d		0,793	1:105,0				4 + 3
99 _e		0,724	1:115,0				4
98		0,694	1:120			1:131 ¹⁾	4
85 _c		0,578	1:144				5
85 _d		0,496	1:168				6

zwischen den aus Oxydationsmittelverbrauch und SnSO_4 -Oxydation berechneten Äquivalent: C-Werten kleiner (Versuch 96).

Der Verbrauch an Oxydationsmittel der bisulfatärmeren Stufen wurde röntgenographisch aus dem Auftreten guter einheitlicher Produkte ermittelt.

Neben den durch Sauerstoffabgabe oxydierend wirkenden Verbindungen, wie HNO_3 , CrO_3 , KMnO_4 usw. konnte eine Reihe weiterer Oxydationsmittel zur Darstellung der Graphitbisulfatverbindungen aufgefunden werden, die in der konz. Schwefelsäure nur durch Elektronenaufnahme oxydierend wirken können, z. B. Chlor, Brom,

¹⁾ Titration ohne Filtration des Bisulfats.

Manganisulfat und -phosphat. Chlor oxydierte auch bei sehr langer Einwirkung bei 100° nur zur 2. Stufe, Brom nur beim Erwärmen auf 80—100° zur 3. Stufe. Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Salze im Überschuß gaben dagegen wieder die blaue erste Stufe.

Näher untersucht wurde der Verbrauch an Mn^{3+} -Salz bei der Bildung der 1. Stufe. Dazu wurde eine Lösung von Manganiorthophosphat in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und 100%iger Phosphorsäure 1—3 Stunden mit Graphit geschüttelt. Im Filtrat wurde das unverbrauchte Mn^{3+} jodometrisch ermittelt. Es ergab sich dasselbe Bild wie bei der Verwendung von CrO_3 als Oxydationsmittel, nur daß der dem Mn^{3+} -Verbrauch äquivalente Oxydationsgrad des Graphits etwas niedriger war und der Mn^{3+} -Verbrauch bei Erhöhung der Einwirkungsdauer nicht anstieg. (Vgl. Versuch 75 und 76, Tabelle 5.) Außerdem unterblieb, wie auch bei Verwendung von Chlor und Brom als Oxydationsmittel, fast vollständig die Bildung des kolloidal zerteilten Graphits. Die Bildung von Neben-oxydationsprodukten tritt hier also stark zurück gegenüber der Darstellung der Graphit-Bisulfatverbindungen mit CrO_3 oder mit anderen durch Sauerstoffabgabe wirkenden Oxydationsmitteln. Der Mn^{3+} -Verbrauch entspricht daher besser dem Oxydationsgrad des blauen Graphitbisulfats als der CrO_3 -Verbrauch. Aus dem gleichen Grunde geben bei der 2. Stufe die mit Chlor oxydierten Präparate die zuverlässigsten Analysenwerte.

Die oxydierende Wirkung von Chlor, Brom, Mn^{3+} -, Mn^{4+} -Salz auf Graphit unter Bildung der Graphit-Schwefelsäureverbindungen schließt aus, daß als Primärprodukte Graphit-Sauerstoffverbindungen entstehen und bestätigt, daß die Primärreaktion die Bildung von positiv geladenen C-Ionen ist.

4. Bestimmung der oxydierenden Wirkung auf Reduktionsmittel

Die Graphit-Schwefelsäureverbindungen wirken auf Reduktionsmittel wie FeSO_4 und SnSO_4 und HJ oxydierend. Besonders die Umsetzungen mit FeSO_4 und SnSO_4 ermöglichen eine Oxydationswertbestimmung. Analytisch ist die Fe^{++} -Bestimmung am sichersten, jedoch treten hier Schwierigkeiten auf, indem die Bisulfatverbindungen durch die Suspension von FeSO_4 in konz. Schwefelsäure immer nur langsam und auch nur bei großem Fe^{++} -Überschuß reduziert werden. Die Reduktion mit Sn^{2+} verläuft schneller und bedarf eines geringeren Überschusses, hingegen bringt die maßanalytische Sn^{2+} -

Bestimmung in stark schwefelsaurer Lösung neben Graphit Fehlermöglichkeiten.

a) Oxydation von Ferrosulfat

Die durch Zugabe bestimmter Mengen Chrom-Schwefelsäurelösung hergestellten Graphit-Bisulfatverbindungen wurden abgesaugt und mit konz. Schwefelsäure ausgewaschen, bis im Filtrat keine Chromsäure mehr nachzuweisen war. Sodann wurden die Präparate vom Filter mit konz. Schwefelsäure in 100 cm³-Glasstöpselflaschen gespült und unter Zugabe abgewogener Mengen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ intensiv geschüttelt. In Blindversuchen war festgestellt worden, daß die in den Flaschen eingeschlossene Luft auch bei langem Schütteln nicht oxydierend auf Fe^{++} in konz. Schwefelsäure wirkt. Der Inhalt der Flaschen wurde in verdünnte FeSO_4 -Lösung bekannten Gehaltes gegossen und das unverbrauchte Fe^{++} nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde mit $n/10\text{-KMnO}_4$ titriert.

Die röntgenographische Untersuchung des Reduktionsvorganges der 1. Stufe durch Ferrosulfat zeigte, daß in der konz. Schwefelsäure die Reduktion bei nicht sehr großem Überschuß an Fe^{++} und Reaktionszeiten bis zu 30 Stunden nur bis zur 2.—4. Stufe geht. Auch die folgende Reduktion in wäßriger Lösung geht nur langsam vor sich. Nach 1 Minute war in der wäßrigen Lösung die Reduktion nur bis zur 7. Stufe gegangen. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde hatte der Graphit wieder metallisches Aussehen und zeigte die charakteristischen Graphitlinien.

Nach dem Eingießen der Graphit- FeSO_4 -Schwefelsäuresuspension in die FeSO_4 -Lösung wurde des öfteren Gasentwicklung an den Graphitteilchen beobachtet. Die Oxydationswerte zeigten eine Abhängigkeit von der Gasentwicklung, indem bei stärkerer Gasentwicklung die Oxydationswerte niedriger ausfielen. Ohne Zusatz von Fe^{++} -Ionen zum Wasser wurden um fast 20% niedrigere Oxydationswerte für die 1. Stufe erhalten. Eine Erklärung für diese Beobachtungen ist vielleicht in folgendem zu suchen: Die Reduktion z. B. der 1. Stufe in der konzentrierten Säure mit festem Ferrosulfat ist nicht vollständig. Beim Eingießen in Wasser können die bisulfatärmeren Stufen mit dem Wasser unter Zersetzung reagieren (vgl. auch unter 6.). Dabei entstehen, der Rückbildung der Schwefelsäure entsprechend, Kohlenstoffoxydationsprodukte, die nun nicht mehr vollständig von Fe^{++} reduziert werden. Bis das noch unverbrauchte feste Ferrosulfat sich gelöst hat und die Reduktion durch Fe^{++} -Ionen im Wasser erfolgt, ist so schon ein Teil des Bisulfates zerfallen. Sind dagegen schon von Anfang an Fe^{++} -Ionen im Wasser gelöst, so wird die Reduktion gegenüber dem Zerfall begünstigt.

b) Oxydation von Stannosulfat

Die Reaktion von Graphitbisulfat mit Stannosulfat in konz. Schwefelsäure verläuft schneller und vollständiger als mit Ferrosulfat. Die Bestimmung des unverbrauchten Sn^{2+} -Gehaltes erfolgte unter

CO_2 durch Titration mit $n/10\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Gegenwart von HCl und KJ und Stärke zur Endpunktsbestimmung. Die Arbeitsweise war sonst die gleiche wie unter a), nur erfolgte die Verdünnung der konz. Säure mit reinem ausgekochten und im CO_2 -Strom erkaltetem Wasser. Eine Oxydation des Stannosulfats durch Luftsauerstoff beim Schütteln in konz. Schwefelsäure war nicht festzustellen. Zum Unterschied von den Reduktionen mit Ferrosulfat wurde niemals eine Gasentwicklung in der wäßrigen Lösung beobachtet.

c) Weitere Reduktionsmittel

Es besteht die Möglichkeit, daß nicht nur das Graphitbisulfat oxydierend auf Fe^{++} und Sn^{++} wirkt, sondern auch die Neben-oxydationsprodukte, insbesondere an den C-Schichtebenenrändern gebildete Oxyde, und daß somit die gefundenen Oxydationswerte für das Bisulfat zu hoch sind. Besonders bei den blauen Bisulfatverbindungen, die mit großem Sauerstoffüberschuß hergestellt waren, konnten dadurch Fehler entstehen. Es wurden daher noch andere Reduktionsmittel auf ihre Einwirkung gegenüber blauem Bisulfat untersucht. Dabei zeigte sich, daß durch Sauerstoffaufnahme reduzierend wirkende Verbindungen wie phosphorige Säure, unterphosphorige Säure und Hydrazin ohne Einwirkung auf blaues Bisulfat sind.

Insbesondere eignete sich Hydrazinsulfat wegen seiner großen Beständigkeit in konz. Schwefelsäure zu einer genaueren Untersuchung. Vorversuche ergaben, daß eine Hydrazin-Schwefelsäurelösung mehrstündiges Erwärmen auf 100° ohne Veränderung des Hydrazingehaltes verträgt.

Blaues Graphitbisulfat, das aus Graphit mit 3,5 bzw. 7,4 mval wirksamen Sauerstoff auf 1 g hergestellt war, wurde mehrere Stunden in der Hydrazin-Schwefelsäurelösung auf $80\text{--}100^\circ$ erhitzt. Die Produkte zeigten danach unverändert die schöne blaue Farbe und gaben auch das für die 1. Stufe charakteristische Röntgenbild. Eine Oxydation des Hydrazins war in keinem Fall festzustellen.

Daß Graphitbisulfat durch N_2H_4 , H_3PO_3 , H_3PO_2 in konz. Schwefelsäure nicht reduziert wird, ist verständlich, denn diese Reaktionen können nur unter Beteiligung von Sauerstoff, z. B. aus Wasser oder OH' -Ionen, verlaufen, wenn der reduzierte Stoff selbst keinen Sauerstoff liefert. Dagegen wäre zu erwarten, daß die Neben-oxydationsprodukte, wenn sie überhaupt oxydierend wirken, auch von N_2H_4 , H_3PO_3 , H_3PO_2 in konz. Schwefelsäure angegriffen würden. Dem entspricht, daß sauerstoffhaltige Verbindungen wie z. B. CrO_3 , HJO_3 ,

HJO_4 , H_2SeO_3 in konzentrierter Schwefelsäure durch Hydrazin und zum Teil auch durch phosphorige und unterphosphorige Säure sehr schnell reduziert werden. Auch auf Graphitoxyd wirkt Hydrazin in konz. Schwefelsäure reduzierend, wenn auch nur geringer als in wäßriger Lösung¹⁾. So wurden bei 30 stündigem Erhitzen einer Suspension von Graphitoxyd in Hydrazinsulfat-Schwefelsäurelösung auf 60° 5,5% des im Graphitoxyd gebundenen Sauerstoffs reduziert.

Das Ausbleiben einer oxydierenden Wirkung von blauem Graphitbisulfat auf Hydrazin spricht gegen die Existenz von oxydierend wirkenden Nebenprodukten. Somit dürften die mit Fe^{++} und Sn^{++} erhaltenen Oxydationswerte dem Oxydationsgrad der Schichtebenen selbst entsprechen.

d) Reduktion von blauem Graphitbisulfat mit Graphit

Eine Suspension von blauem Graphitbisulfat in konz. Schwefelsäure wird beim Schütteln mit metallischem Graphit schnell entfärbt. Im Röntgenbild sind keine von Graphit herrührenden Linien mehr zu erkennen, sondern es haben sich bisulfatärmere Zwischenstufen

Tabelle 8
Oxydationsgrad der Graphit-Schwefelsäureverbindungen
mit Umsetzung der 1. Stufe mit Graphit

Graphit Sorte	Graphit oxydiert mit 3,1 mval CrO_3 /1 g C zu 1. Stufe	Zugegebene Menge metallischer Graphit	Berechneter Oxydationsgrad in Äquiv./C-Atome	Im Röntgenbild erkennbare Stufe
Ceylon 97% C	1,0 g	0,5 g	1: 45	2
	1,0	1,0	1: 60	2 + 3
	1,0	1,5	1: 75	3 + 2
	1,0	2,0	1: 90	3
S. 40 97% C	0,5 ²⁾	2,9	1:177	6

gebildet. Metallischer Graphit wirkt also reduzierend auf Graphitbisulfatverbindungen. In Tab. 8 sind die durch Umsetzen bestimmter Mengen von ausgewaschenem blauen Bisulfat mit wechselnden Mengen metallischem Graphit erhaltenen Zwischenstufen verzeichnet. In Spalte 4 ist der aus dem Umsatz sich ergebende Oxydationsgrad für

¹⁾ A. FRENZEL u. U. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. 510 (1934), 1.

²⁾ Oxydiert mit 3,5 mval CrO_3 /1 g C. Äquiv./C-Atom-Verhältnis der 1. Stufe mit 1:26 angenommen.

die Zwischenstufen berechnet unter Zugrundelegen eines Oxydationsgrades von 1:30 im blauen Bisulfat. Die berechneten Werte stimmen gut überein mit den Stufen, die das Röntgenbild zeigt.

5. Diskussion der Ergebnisse

Äquivalent: C-Verhältnis der 1. Stufe (vgl. Tabelle 4, 5 und 6)

Zur Bildung der 1. Stufe müssen dem Graphit mindestens 3,0 bis 3,1 mval Sauerstoff auf 1 g C zugeführt werden. Die reinste und gröbstkristalline Graphitsorte, S 40—100% C, ergibt für mit 3,0 bis 3,1 mval Sauerstoff hergestellte 1. Stufe aus Bestimmung des Sulfatgehaltes und der Oxydationswirkung ein Äquivalent:C-Verhältnis von 1:30—1:34, wobei die Werte 1:33 und 1:34 der Sulfatbestimmung sicher zu niedrig sind, denn diese Präparate zeigten nach dem Auswaschen mit Pyrophosphorsäure im Röntgenbild schon ganz schwach das Auftreten der 2. Stufe. Bei größeren zugeführten Sauerstoffmengen steigt das aus der oxydierenden Wirkung bestimmte Verhältnis bis auf 1:24. Da Nebenoxydationsprodukte nicht das höhere Äquivalent:C-Verhältnis vortäuschen können (vgl. S. 22), ist anzunehmen, daß in der blauen 1. Stufe mit steigend zugeführten Sauerstoffmengen mehr Bisulfat gebunden wird. Dafür spricht auch folgende Beobachtung: Bei blauen Präparaten, die mit 3,1 mval oder weniger wirksamem Sauerstoff hergestellt sind, ändert sich beim Trockensaugen die Farbe schnell oberflächlich in Blaugrau. Dagegen sind die höher oxydierten blauen Verbindungen beim Absaugen viel beständiger und zeigen auch einen etwas dunkleren Farbton. Entsprechend werden die mit 3,1 mval Sauerstoff hergestellten Verbindungen viel schneller durch Fe^{++} oder Sn^{++} reduziert.

Aus dem Mn^{3+} -Verbrauch bei der Oxydation ergeben sich Werte bis 1:23. Von einem Verhältnis von 1:26 an scheint die weitere Oxydation sehr langsam zu gehen und eines immer größeren Überschusses an Oxydationsmittel zu bedürfen.

Die Mehraufnahme der 1. Stufe an Bisulfationen dürfte kontinuierlich verlaufen.

Ein Übergang bei stärkerer Oxydation in ein Sulfat ist nicht unmöglich, aber unwahrscheinlich. Denn obwohl die unmittelbaren Sulfatbestimmungen immer etwas niedrigere Werte ergeben, steigen diese Werte doch etwa in demselben Verhältnis, wie die aus Fe^{++} - und Sn^{++} -Verbrauch berechneten. Wir halten es darum auch für zweckmäßig, die Zusammensetzung der Verbindung stets unter der Annahme eines Bisulfats durch den Gehalt an C-Atomen pro HSO_4^- -Ion anzugeben.

Der Gesamtschwefelsäuregehalt ergibt sich nach den pyknometrischen Messungen und den Sulfatbestimmungen bei kurzem Auswaschen zu 1 Säuremolekül auf 8 Kohlenstoffatome.

Als beste Deutung erscheint uns demnach, daß im Idealfall auf 24 C-Atome ein Säureanion und zwei Säuremoleküle in das Gitter aufgenommen werden. Dieses Verhältnis ermöglicht eine Dreieckpackung der Anionen und Säuremoleküle, die sich dem Graphitsechsecknetz anpaßt (Abb. 3). Dabei kann jedes Anion von 6 Säuremolekülen, jedes Säuremolekül von 3 Anionen umgeben sein. Der Abstand der Anionen und Säuremoleküle voneinander beträgt 4,91 Å und entspricht gut dem Platzbedarf.

Mit dieser Anordnung lassen sich auch einige Interferenzen erklären, die auf Dreh-aufnahmen von blauen Graphiteinkristallen beobachtet wurden. Sie müssen, bezogen auf die a - und b -Achsen des Graphits, mit $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$, (100) indiziert werden. Diese Interferenzen verlangen also mindestens eine Verdoppelung des Elementarkörpers des Graphits in a - und b -Richtung. Da aber das Gitter der Kohlenstoffatome in diesen Richtungen keine höhere Identitätsperiode besitzen kann als im Graphit, können diese Interferenzen nur von Schwefelsäuremolekülen bzw. Anionen herrühren. Diese Möglichkeit gibt die vorgeschlagene Dreieckpackung.

Die Abweichung der Analysenwerte von dem Idealwert der stöchiometrischen Zusammensetzung $C_{24}^{+}HSO_4^{-} \cdot 2H_2SO_4$ können auf unvermeidlichen Fehlern der ungenauen indirekten Bestimmung beruhen, sie können aber auch daher kommen, daß bei nicht hinreichender Oxydation die Plätze der Anionen teilweise von Säuremolekülen besetzt werden.

Chemische Zusammensetzung der Zwischenstufen

Das aus dem Auftreten der ersten deutlich sichtbaren blauen Teilchen ermittelte Verhältnis von 1 : 48 für die 2. Stufe ist, wie oben ausgeführt wurde, zu hoch. Die zuverlässigsten Werte für die 2. Stufe sind 1 : 54—1 : 57; besonders die Analysen von den einheitlichen, mit Chlor als Oxydationsmittel erhaltenen Produkten sprechen für diese

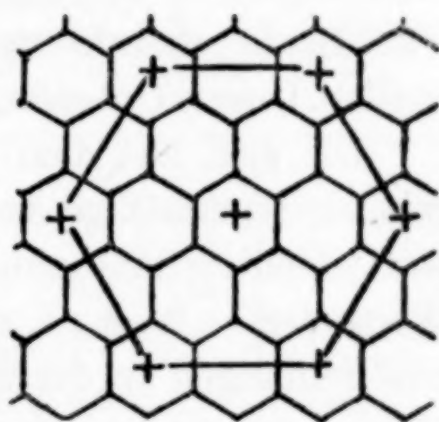


Abb. 3. Dreieckpackung der Anionen und Säuremoleküle der 1. Stufe im Vergleich zum Sechsecknetz der C-Atome
+ = Anionen
bzw. Säuremoleküle

Werte. Unterschiede in der Gitterkonstanten oder den Intensitäten der (0 0 *l*)-Interferenzen der 2. Stufe zwischen Präparaten, die mit Chlor oder mit 1,75 mval wirksamem Sauerstoff (als CrO₃) oxydiert sind, lassen sich nicht feststellen. Daher dürften die Endprodukte in beiden Fällen die gleiche Zusammensetzung haben.

Ein oberer Grenzwert für das Äquivalent : C-Verhältnis der Stufen niederen Oxydationsgrades läßt sich nur annähernd aus dem Sauerstoffverbrauch bei der Herstellung von röntgenographisch einheitlichen Präparaten bestimmen (vgl. Tabelle 7). Er liegt bei einem Verhältnis von etwa 1 : 85 für die 3. Stufe. Jedoch wird mit sinkendem Oxydationsgrad der Präparate das Erkennen einheitlicher Stufen schwieriger, da die Unterschiede in den Abbeugungswinkeln der für jede Stufe charakteristischen (0 0 *l*)-Interferenzen immer geringer werden. Unsere Untersuchungen erstrecken sich daher nur bis zur 6. Stufe.

Die sich aus dem Aufbau der Graphitbisulfatverbindungen ergebende regelmäßige Aufeinanderfolge von Bisulfationen- und Kohlenstoffschichten läßt zunächst erwarten, daß sich die Äquivalent : C-Werte der 1., 2., 3., 4. usw. Stufen wie $\frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4}$ verhalten. Die Bestimmungen an der 2. und den folgenden Stufen lassen dieses Verhältnis zueinander erkennen. Dagegen sinkt beim Übergang von der 1. zur 2. Stufe der Gehalt an Bisulfationen um mehr als die Hälfte. Es liegt daher die Annahme nahe, daß die Packung der Bisulfationen in der 2. und den folgenden Stufen weniger dicht ist. Für diese Stufen wäre eine Dreieckpackung möglich, bei der auf 2 Bisulfationen 7 Schwefelsäuremoleküle kommen. Die *a*- und *b*-Achsen dieser Anordnung fallen mit den *a*- und *b*-Achsen des Graphits zusammen. Diese Anordnung würde für die bisulfatärmeren Stufen die folgenden theoretischen Werte ergeben:

2.	3.	4.	5.	6. Stufe
1 : 54	1 : 81	1 : 108	1 : 135	1 : 162

Die gefundenen Werte stehen damit nicht im Widerspruch. Ob bei den Stufen niederen Oxydationsgrades mit den Bisulfationen auch Schwefelsäuremoleküle in das Gitter aufgenommen werden, wurde nicht experimentell geprüft, ist jedoch nach den Ergebnissen bei der 1. Stufe sehr wahrscheinlich.

6. Bestimmung der Gasentwicklung bei der Zersetzung von blauem Bisulfat mit Wasser und Lauge

Die Graphit-Schwefelsäureverbindungen, besonders die Stufen höheren Oxydationsgrades, reagieren sehr lebhaft mit Wasser oder Laugen. Dabei läßt sich an den Graphitteilchen die Entwicklung von

kleinen Gasbläschen beobachten. Von A. Frenzel wurde die Menge und Zusammensetzung des entwickelten Gases bestimmt. Dazu wurden bekannte Mengen von blauem Graphitbisulfat nach weitgehender Entfernung der anhaftenden Schwefelsäure mit Wasser bzw. 50%iger Natronlauge im Hochvakuum zersetzt und das entwickelte Gas nach dem Absaugen gemessen und analysiert. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt.

Tabelle 9

Gasentwicklung bei der Zersetzung der blauen Graphit-Schwefelsäureverbindung mit Wasser und Lauge

Graphit- menge	Bei der Oxydat. verbrauchte mval Sauerstoff/1 g C	Entwickelte Gasmenge cm ³	Zusammensetzung				Zersetzt mit
			CO ₂ cm ³	CO cm ³	O ₂ cm ³	Rest cm ³	
6,63	3,1	0,5	—	—	—	—	Wasser
5,80	3,4	3,0	2,5	—	—	0,5	
4,39	4,9	3,6	3,3	—	—	0,3	
6,37	4,3	12,4	—	1,1	10,5	0,8	50%iger Natron lauge
5,64	4,0	6,0	—	1,0	4,0	1,0	
6,62	3,1	7,5	—	1,7	4,3	1,5	
6,55	3,5	10,4	—	3,8	5,2	1,4	
4,60	4,6	5,6	—	2,6	1,6	1,4	

Bei Zersetzung mit Wasser bestand das entwickelte Gas zu 80—90% aus CO₂.

Wurde das blaue Bisulfat mit 50%iger Natronlauge zersetzt, so trat starke Erwärmung ein. Die entwickelte Gasmenge war größer als bei Zersetzung mit Wasser, jedoch wechselten Menge und Zusammensetzung des Gases stark. Vermutlich beeinflußt die Geschwindigkeit des Zufließens der Lauge, und damit verbunden, die Erwärmung der Mischung in starkem Maße die Zersetzung. Günstigstenfalls wurden auf 1 g C 1,9 cm³ Gas mit 85% Sauerstoff und 9% Kohlenoxyd entwickelt. Die in diesem Gas enthaltene Sauerstoffmenge entspricht etwa 5—10% der bei der Oxydation verbrauchten Äquivalente. Es ist also nicht angängig, aus der entwickelten Sauerstoffmenge auf die Zusammensetzung des Graphitbisulfats zu schließen, wie es H. THIELE¹⁾ versucht hat, dessen Ergebnisse über die Zersetzung wir sonst bestätigen. Die bei der Zersetzung des Graphitbisulfats der zurückgebildeten Schwefelsäure entsprechenden Oxydationsprodukte sind vielmehr nur zum kleinsten Teil gasförmig als CO₂, CO und O₂ zu erkennen.

¹⁾ H. THIELE, Kolloid-Z. 80 (1937), 1.

Daß bei dieser Zersetzung nur ein kleiner Teil der der Oxydation entsprechenden Sauerstoffverbindungen als CO , CO_2 und O_2 gefaßt werden können, ist nicht verwunderlich, da sie ja als Oberflächen-oxydationsprodukte mit dem Graphit fest verbunden bleiben können. Bei einem Oxydationswert der Graphit-Schwefelsäureverbindung von 3 mval/1 g C entspräche dies nur einem Gehalt von z. B. 2,4% Sauerstoff im Zersetzungsprodukt. Da der Kohlenstoffgehalt des Graphits nach dem Zersetzen mit Wasser stets unter 82% liegt, ist es gut möglich, daß außer der noch im Graphit enthaltenen Schwefelsäure auch eine solche Menge Sauerstoff gebunden ist.

Die Kohlenstoffausbeute bei der Quellung und Rückumwandlung in Graphit beträgt über 99%.

7. Wärmetönung bei der Bildung der Graphit-Schwefelsäureverbindung

Es wurde die Temperaturerhöhung eines vorher erkalteten Gemisches von 130—150 cm³ konz. Schwefelsäure und 30—40 cm³ roter rauchender Salpetersäure beim Eintragen von 1—2 g Graphit gemessen. Die Säure befand sich in einer 250 cm³ fassenden Thermosflasche, die zum Wärmeschutz noch mit Wellpappe dicht umgeben war. In die Flasche tauchten ein Spiralrührer, ein BECKMANN-Thermometer und eine Platinheizspirale zur Bestimmung der Wärmekapazität ein. Der Graphit wurde durch ein kurzes Trichterrohr eingeschüttet. Der Temperaturgang wurde vor und nach dem Einschütten gemessen. Die Wärmetönung ergab bei 3 Versuchen 9000—10000 cal pro Äquivalent blaues Graphitbisulfat.

8. Beschreibung der analytischen Verfahren

Im folgenden wird je ein ausführliches Analysenbeispiel gebracht für die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der 1. Stufe des Graphitbisulfats nach den im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren.

Die Herstellung der Präparate erfolgte, wenn nicht anders erwähnt, durch langsames Zutropfenlassen einer Chrom-Schwefelsäurelösung, die 2,262 mg wirksamen Sauerstoff in 1 cm³ enthielt, zu einer Suspension von Graphit in 10 cm³ konz. Schwefelsäure. Unter öfterem Umschwenken wurde nach etwa 15 Minuten das Graphitbisulfat auf einer Jenaer Glasfritte abfiltriert und mit konz. Schwefelsäure ausgewaschen, bis das Filtrat völlig farblos war.

Bestimmung des Schwefelsäuregehalts nach tagelangem Auswaschen mit Pyrophosphorsäure (V. 106)

Zur Bestimmung des Schwefelsäuregehalts wurden die Präparate weiterhin mit sirupöser Pyrophosphorsäure ausgewaschen. Das blaue

Bisulfat wurde auf der Glasfritte mit je etwa 5—10 cm³ H₄P₂O₇ sehr gut durchgerührt und die Säure dann möglichst vollständig abgesaugt. Nach 11maliger Wiederholung der Operation war im Filtrat mit BaCl₂ auch bei langem Stehen kein SO₄²⁻ mehr nachzuweisen. Das noch blaue Präparat wurde mit Wasser vom Filter gespült und die wäßrige Graphitsuspension 24 Stunden auf 80—90° erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Graphits wurde im Filtrat die Schwefelsäure als BaSO₄ gefällt. Der Graphit wurde bei 120° getrocknet und mit Natriumperoxyd vollständig oxydiert. Die salzsaure filtrierte Lösung der Peroxydschmelze gab eine zweite, jedoch nur geringe BaSO₄-Fällung.

Beim Absaugen des Graphitbisulfat-Schwefelsäuregemisches und dem folgenden Auswaschen ging etwas fein zerteilter Graphit mit brauner Farbe durch die Glasfritte in das Filtrat. Die Bestimmung dieses durchgelaufenen Anteils erfolgte durch wiederholtes Aufkochen des Filtrats mit viel Wasser. Dabei ballte sich der Graphit zusammen und ließ sich dann leicht abfiltrieren. Er wurde bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Diese Menge wurde von der Einwaage an Graphit abgezogen.

0,9708 g Graphit, S 40 — 100% C, oxydiert unter Verbrauch von 3,125 mval wirksamem Sauerstoff/1 g C, gaben 0,5308 g BaSO₄. Durchgelaufener Graphit: 28,9 mg. H₂SO₄: 2,417 mMol auf 1 g C; HSO₄⁻: C-Atome = 1 : 34,5.

Bestimmung der Schwefelsäure nach kurzem Abwaschen

a) Mit Pyrophosphorsäure (V. 131)

Hochofengraphitblättchen mit einem Aschegehalt von 0,7% wurden in konz. Schwefelsäure bei einer Spannung von 4 Volt anodisch oxydiert. Die 0,5—1 cm großen Blättchen färbten sich je nach ihrer Größe in 5—20 Sekunden stahlblau. Die Oxydation wurde erst beendet, wenn an der Oberfläche sich Sauerstoff zu entwickeln begann. Die Blättchen wurden, wie auf S. 16 beschrieben, insgesamt 5 mal in je 20 cm³-Pyrophosphorsäure gebracht und dort gut umgewälzt. Die Verweilzeiten in der Säure betrugen jedesmal etwa 20 Minuten. In der letzten Säureportion war auch nach Stunden keine merkliche Sulfatreaktion zu beobachten. Zum Schluß wurden die Blättchen auf einem Glasgöoch von der anhaftenden Pyrophosphorsäure weitgehendst befreit.

Die Zersetzung der blauen Blättchen und die Schwefelsäurebestimmung erfolgte wie bei V. 106.

0,0345 g Hochofengraphit, anodisch oxydiert, gaben 0,0827 g BaSO₄. H₂SO₄: 10,29 m Mol auf 1 g C; H₂SO₄: C = 1 : 8,1.

b) Mit Dimethylsulfat (V. 24)

Das aus Graphit (Chips: 0,7% Asche) durch Oxydation mit $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung hergestellte blaue Präparat wurde nach kurzem scharfen Absaugen der Schwefelsäure mit reinstem eisgekühlten Dimethylsulfat gewaschen. Dem Dimethylsulfat war eine geringe Menge CrO_3 zugesetzt worden. Beim Absaugen wurde vermieden, Luft durch das Präparat zu saugen. Nach 5maligem Auswaschen war in dem Filtrat nach Ausschütteln mit Wasser kein SO_4^{--} mehr nachzuweisen. Das Präparat wurde darauf 4mal mit eisgekühltem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Beim Absaugen färbte sich jetzt das Präparat langsam graublau. Die weitere Behandlung erfolgte wie bei V. 106.

1,0209 g Graphit (Chips), oxydiert unter Verbrauch von 3,49 mval wirksamem Sauerstoff gaben 2,4382 g BaSO_4 . H_2SO_4 : 10,23 mMol auf 1 g C; H_2SO_4 : C = 1 : 8,1.

Bestimmung des Verbrauchs an Oxydationsmittel

Verbrauch an Chromsäure: Nach Absaugen und gründlichem Auswaschen des blauen Bisulfats mit konz. Schwefelsäure wurde das ganze Filtrat in 500 cm³ Wasser gegossen, mit festem NaOH annähernd neutralisiert und nochmals filtriert. Hierauf wurde nach Zusatz von konz. HCl- und KJ-Lösung das ausgeschiedene Jod mit n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert.

1,0073 g Graphit, S 40 — 100% C; angebotener Sauerstoff: 4,761 mval/1 g C. n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 11,50 cm³. Verbrauchter Sauerstoff: 3,60 mval/1 g C. **Äquivalent: C = 1 : 23,0.**

Verbrauch an Mn^{3+} -Salz: Die Darstellung des Manganorthophosphats erfolgte nach der Vorschrift von CHRISTENSEN¹⁾ durch Erhitzen von Manganonitrat mit Phosphorsäure auf 110°. Die geringe Löslichkeit des graugrünen Manganphosphats in konz. Schwefelsäure konnte durch Zusatz von 100%iger Phosphorsäure bedeutend erhöht werden. Der Mn^{3+} -Gehalt der tiefvioletten Lösung wurde jodometrisch bestimmt durch Einfließenlassen in salzsaure verdünnte KJ-Lösung und Titration des ausgeschiedenen Jods mit n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dabei zeigte sich, daß die Menge des ausgeschiedenen Jods mit steigender Verdünnung der KJ-Lösung zunahm. Erst wenn das Verhältnis des Volumens Mn^{3+} -Lösung zu dem der KJ-Lösung mindestens 1 : 10 betrug, wurden konstante Werte erhalten.

¹⁾ O. T. CHRISTENSEN, J. prakt. Chem. [2] 28 (1883), 20.

Herstellung und Titration der Mn^{3+} -Lösung: 4 g Mangani-phosphat wurden mit 130 cm³ konz. Schwefelsäure und 70 cm³ 100%iger sirupöser Phosphorsäure auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde filtriert.

10,0, 15,0 cm³ Lösung: 8,41, 12,60 cm³ n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. 1 cm³ Mn^{3+} -Lösung enthielt also 0,084 mval Mn^{3+} .

(V. 75.) 0,7491 g Graphit, S. 40—100% C, wurden mit 50,0 cm³ (= 5,605 mval auf 1 g C) der Mn^{3+} -Lösung 1½ Stunden geschüttelt und auf 100 cm³ mit konz. Schwefelsäure aufgefüllt. Der Graphit hatte sich schon nach 10 Minuten blau gefärbt. Das blaue Bisulfat wurde abfiltriert und im Filtrat nach Verwerfen der ersten Anteile der Gehalt an unverbrauchtem Mn^{3+} wie oben bestimmt.

10,0, 10,0 cm³-Filtrat: 1,46, 1,48 cm³ n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Mn^{3+} -Verbrauch: 3,645 mval auf 1 g C. Äquivalent: C = 1 : 22,9.

Bestimmung der oxydierenden Wirkung auf Reduktionsmittel

Ferrosulfat: Zur Anwendung gelangte $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, mit Alkohol gefällt, von KAHLBAUM. Der Fe^{++} -Gehalt betrug: 20,38%.

Blindversuch: 1,1 g Graphit, S 40 — 97% C, wurden mit 50 cm³ konzentrierter H_2SO_4 und 0,9947 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in einer 100 cm³-Glasstöpselflasche 32 Stunden geschüttelt.

Gef.: 20,45% Fe^{2+} = 100,90%.

(V. 19.) 1,0916 g Graphit, S 40—97% C, wurden oxydiert mit $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ unter Verbrauch von 3,510 mval Sauerstoff/1 g C und mit konz. H_2SO_4 ausgewaschen. Im Filtrat war kein CrO_3 mehr nachzuweisen. Mit 50 cm³ konz. H_2SO_4 und 1,0674 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 100 cm³-Glasstöpselflasche 18 Stunden geschüttelt und zwischendurch 50 Stunden stehen gelassen. Zersetzt mit einer Lösung von 0,5040 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 300 cm³ Wasser. Nach 1 Stunde titriert:

24,40 cm³ n/10- KMnO_4 ; Verbrauch an Fe^{++} : 3,115 mval/1 g C.

Äquivalent: C = 1 : 26,8.

Stannosulfat: Das Stannosulfat wurde hergestellt durch Eintragen von Stannohydroxyd in starke Schwefelsäure (2 Teile Wasser auf 1 Teil konz. Säure) und langsames Einengen der Lösung im Vakuum.

Bestimmung des Sn^{2+} -Gehaltes mit n/10- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: In einem 500 cm³ ERLLENMEYER-Kolben wurden 200 cm³ Wasser und 100 cm³ 25%ige HCl 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten in einem lebhaften CO_2 -Strom wurde eine abgewogene Menge SnSO_4 gelöst und unter weiterem Durchleiten von CO_2 schnell mit n/10- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ titriert. Gegen Ende der Titration wurden 5 cm³ n/10-KJ-Lösung und 2 cm³ Stärkelösung zugegeben. Der Endpunkt der

Titration war gut durch den Farbumschlag von Grün nach Blau zu erkennen. Bei der Oxydation des SnSO_4 durch Graphitbisulfat in konz. H_2SO_4 wurden nach dem Eingießen des Reaktionsgemisches in das ausgekochte Wasser 25 g calc. Soda portionsweise zugesetzt.

0,4295, 0,3611 g Stannosulfat: 39,00, 32,97 cm^3 n/10- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Sn^{2+} -Gehalt: 53,89, 54,19%, Mittel 54,04%. Berechnet: 55,30%.

Blindversuch: 0,3809 g SnSO_4 mit 30 cm^3 konz. H_2SO_4 14 Stunden in 100 cm^3 -Glasstöpselflasche geschüttelt. n/10- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 34,71 cm^3 .

Sn^{2+} -Gehalt: 54,07%.

(V. 68.) 1,0775 g Graphit, S 40—100% C, wurden oxydiert mit $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ unter Verbrauch von 3,030 mval/1 g C und wie oben ausgewaschen. Mit 20 cm^3 konz. H_2SO_4 und 0,6850 g SnSO_4 26 Stunden geschüttelt und zwischendurch 16 Stunden stehen gelassen.

n/10- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 32,9 cm^3 .

Sn^{2+} -Verbrauch: 2,735 mval/1 g C. Äquivalent: C = 1 : 30.45.

Hydrazinsulfat: 1,0021 g Graphit, S 40—100% C, mit $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ unter Anwendung von 3,500 mval Sauerstoff/1 g C oxydiert. Darauf wurde der gut ausgewaschene blaue Graphit mit konz. H_2SO_4 in einen 50 cm^3 -Meßkolben gebracht und 20,0 cm^3 einer Lösung von Hydrazinsulfat in konz. H_2SO_4 zugegeben. Die Suspension wurde 4 Stunden auf 100° erhitzt und 14 Tage unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Eine Gasentwicklung war nicht zu beobachten. Der Graphit behielt seine blaue Farbe. Sodann wurde auf 50 cm^3 mit konz. H_2SO_4 aufgefüllt, durch eine Glasfritte ohne zu saugen filtriert und nach Verwerfen der ersten Anteile 20,0 cm^3 des Filtrats entnommen. Nebenher wurde ein Blindversuch gemacht mit denselben Mengen und unter gleichen Bedingungen, aber ohne Graphitbisulfat. Zur Bestimmung des Hydrazingehaltes wurde in 200 cm^3 -Wasser gegeben, 80 cm^3 25%ige KOH, 40 cm^3 25%ige HCl und 4 g KBr zugesetzt und bei 75° mit n/10-KBrO₃ und Indigolösung als Indikator titriert.

Versuch: n/10-KBrO₃: 14,60 cm^3 . Blindversuch: n/10-KBrO₃: 14,55 cm^3 .

III. Weitere Verbindungen des Graphits mit Säuren

Graphit kann außer dem Bisulfat noch eine Reihe analoger salzartiger Verbindungen bilden. Die Blaufärbung und Quellung von Graphit hat H. THIELE¹⁾ auch bei anodischer Polarisation in Salpetersäure und Überchlorsäure beobachtet. Wir konnten ein Nitrat, Perchlorat, Biselenat, Phosphat, Pyrophosphat und Arsenat

¹⁾ Lit. 1. c.

darstellen. Diese Verbindungen entstehen entweder unmittelbar bei der Einwirkung der entsprechenden konz. Säure auf Graphit in Gegenwart eines Oxydationsmittels oder durch Umsetzung aus dem Bisulfat mit der konz. Säure. Sie geben das gleiche Röntgenbild wie das Bisulfat und lassen auch die gleichen diskontinuierlichen Stufen erkennen, nur in den Schichtebenenabständen und den Intensitätsverhältnissen der (0 0 *l*)-Interferenzen zeigen sich Unterschiede infolge des verschiedenen Volumens, des Streuvermögens und der Absorption der einzelnen Anionen (vgl. Tabelle 2). Dies berechtigt zu der Annahme, daß der Aufbau dieser Verbindungen völlig dem Graphitbisulfat entspricht. Die Berechnung der Intensitäten der (0 0 *l*)-Interferenzen beim Nitrat und Selenat bestätigt diese Annahme.

Die höchstoxydierte, tiefblaue Stufe, die der 1. Stufe des Bisulfats entspricht, wurde nur beim Perchlorat, Nitrat und Selenat erhalten. Mit den schwächeren Säuren, Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Arsensäure ließen sich nur Stufen geringeren Oxydationsgrades herstellen. In ihrem chemischen Verhalten, insbesondere in ihrer Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit zeigen alle diese Graphitverbindungen große Ähnlichkeit. Durch Reduktionsmittel und metallischen Graphit werden sie zu Stufen niederen Oxydationsgrades reduziert. Durch Behandeln mit starken konzentrierten Säuren lassen sie sich ineinander überführen.

I. Graphit-Nitrat

Blaues Graphitbisulfat wurde auf der Glasfritte nach Absaugen der Schwefelsäure mehrmals mit rauchender Salpetersäure (spez. Gewicht 1,52) gewaschen. Nach 6—7maligem Auswaschen war im Filtrat kein SO_4^{--} mehr nachzuweisen. Der Graphit hatte seine schöne tiefblaue Farbe behalten. Eine Sulfatbestimmung des blauen Produktes ergab 0,6% Schwefelsäure = 0,061 mMol H_2SO_4 auf 1 g C. Die Schwefelsäure war also fast vollständig verdrängt. An Stelle der Schwefelsäureanionen und -moleküle sind Salpetersäureanionen und -moleküle zwischen die Schichtebenen getreten unter Bildung eines Graphitnitrats. Im Röntgendiagramm (vgl. Tabelle 2) tritt zum Unterschied vom Bisulfat (0 0 1) deutlich auf und (0 0 5) ist bedeutend intensiver als (0 0 4) geworden. Die Identitätsperiode entspricht der α -Modifikation und beträgt 7,84 Å. Der Austausch der ins Gitter aufgenommenen Säure ist reversibel. Durch längeres Auswaschen des Nitrats mit konz. Schwefelsäure läßt sich wieder ein nitratfreies Bisulfat erhalten.

Auch unmittelbar aus Graphit und rauchender Salpetersäure bilden sich Graphitnitratverbindungen. Die Oxydation führt aber selbst bei tagelangem Schütteln der Graphit-Salpetersäuresuspension oder bei 10stündigem Erhitzen im Schießrohr auf 120° nur zu einer 2. Stufe. Selbst auf Zusatz von CrO_3 , HJO_3 oder HJO_4 entsteht nur 2. Stufe. Allein mit N_2O_5 , eingetragen in rauchende Salpetersäure, nimmt der Graphit blaue Farbe an und zeigt dann dasselbe Röntgendiagramm (1. Stufe) wie Präparate, die aus blauem Bisulfat durch Auswaschen mit Salpetersäure hergestellt sind.

Die Stufen niederen Oxydationsgrades entstehen äußerst leicht. Benetzt man Graphit mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure und entfernt im Vakuumexsikkator die überschüssige Säure, so erhält man trockene, graphitisch aussehende Produkte, die je nach der Dauer des Evakuierens 3., 4. oder 5. Stufe im Röntgenbild erkennen lassen. Im abgeschmolzenen Rohr halten sich diese trockenen Graphit-Nitratverbindungen mehrere Tage ohne Zersetzung. Beim Erhitzen blähen sie äußerst stark auf und geben erst ein Destillat, dann Stickoxyde ab.

Die Rückumwandlung des blauen Nitrats zu Stufen geringeren Oxydationsgrades erfolgt außer durch Reduktionsmittel und Graphit selbst auch schon durch längeres Auswaschen der 1. Stufe mit weniger konz. Säure. So gab rote rauchende Säure nach 6maligem Auswaschen 2. Stufe. Bei Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,48 ging die Rückumwandlung nach 12maligem Auswaschen bis zum Graphit.

Wegen der verhältnismäßig großen Flüchtigkeit der Salpetersäure wurde der Versuch unternommen, das blaue Graphitnitrat durch vorsichtiges Erwärmen im Vakuum über festem KOH von der anhaftenden Salpetersäure zu befreien. Es zeigte sich jedoch, daß selbst bei Zimmertemperatur im Wasserstrahlvakuum das blaue Produkt bald seine Farbe verliert und unter Rückumwandlung wieder metallisch-schwarz wird. Bei 90° entwichen reichliche Mengen Stickoxyde und ein Destillat. Der trockene Rückstand sah graphitisch aus und gab im Röntgenbild nur die Linien des Graphits. Eine Bestimmung der im Gitter gebundenen Salpetersäure war auf diesem Wege also nicht möglich.

Der beim Erhitzen auf 90° zurückbleibende, dem Röntgenbild nach reine Graphit blähte bei weiterem Erhitzen über freier Flamme stark auf unter Abgabe von Stickoxyden. Aus angesäuerter Jodkali-lösung wurde Jod ausgeschieden, und zwar setzten 1 g Graphit 0,56 mval Jod in Freiheit. Mit konz. Schwefelsäure quoll der Graphit

wieder und gab Graphitbisulfat 1. und 2. Stufe. Der Graphit enthält also nach dem Erhitzen auf 90° im Vakuum immer noch Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, die an der Oberfläche festgehalten oder in Hohlräume eingeschlossen sind, aber nicht mehr im Innern der Kristalle gebunden sind, da die Interferenzen des unveränderten Graphits vorliegen. Bei wiederholtem Auswaschen des blauen Nitrats mit Pyrophosphorsäure zur Entfernung der anhaftenden Salpetersäure trat Rückumwandlung in die 2. Stufe ein.

2. Graphit-Perchlorat

Blaues Graphit-Bisulfat, 1. Stufe, wurde mit 70%iger HClO_4 so lange ausgewaschen, bis im Filtrat kein SO_4^{--} mehr nachzuweisen war. Das Präparat hatte seine Farbe nicht geändert und gab ein der 1. Stufe des Bisulfats, α -Modifikation, völlig analoges Röntgendiagramm. Auch die Intensitätsverhältnisse der (0 0 l)-Interferenzen untereinander waren wegen des fast gleichen Streuvermögens von HSO_4^- und ClO_4^- dieselben (vgl. Tabelle 2). Eine Sulfatbestimmung ergab 1,2% $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,122 \text{ mMol H}_2\text{SO}_4/1 \text{ g C}$. Es waren also über 98% der Schwefelsäure aus dem Gitter verdrängt worden. Eine Perchloratbestimmung konnte nicht vorgenommen werden, da beim Auswaschen mit Pyrophosphorsäure selbst nach 3 Wochen noch immer ClO_4^- im Filtrat nachzuweisen war. Durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure ließ sich wieder ein perchloratfreies blaues Bisulfat erhalten.

Suspendiert man Graphit in 70%iger Überchlorsäure und setzt eine Lösung von CrO_3 in $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ zu¹⁾, so wird die Chromsäure bald reduziert, der Graphit erscheint wieder braunrot in der Durchsicht. Bei sehr langer Einwirkungsdauer und hohen CrO_3 -Konzentrationen sind auch blaue Graphitteilchen zu beobachten. Das Röntgenbild zeigt überwiegend eine 2. Stufe und stimmt mit dem der 2. Stufe des Bisulfats überein. Entwässert man vorher die Überchlorsäure durch vorsichtiges Eintragen von Phosphorpentoxyd oder konzentriert die 70%ige Säure durch Zugabe von Überchlorsäuremonohydrat, so erhält man unter Verbrauch des Oxydationsmittels eine prächtig blaue Graphitverbindung, die wieder dieselben Interferenzen der 1. Stufe zeigt, wie das durch Auswaschen mit Überchlorsäure aus dem blauen Bisulfat erhaltene Präparat. Die blaue Farbe, der Verbrauch an Oxydationsmittel und das dem Bisulfat gleiche Röntgenbild zeigen die Bildung eines Graphitperchlorats.

¹⁾ CrO_3 löst sich nicht in reiner 70%iger HClO_4 .

Auch mit einer Lösung von Manganphosphat in Pyrophosphorsäure wird Graphit in Gegenwart von 70%iger Überchlorsäure zur 2. Stufe oxydiert.

Der Oxydationsmittelverbrauch bei der Bildung der 1. und 2. Stufe entspricht den beim Bisulfat ermittelten Werten (vgl. Tabelle 10 und 5 und 7). Besonders gute Übereinstimmung zeigen die mit Mn^{3+} oxydierten Präparate. Der CrO_3 -Verbrauch ist bei der 2. Stufe des Perchlorats größer, weil die Oxydation in 70%iger Überchlorsäure allmählich auch zur blauen Stufe weitergeht.

Eine Bestimmung des Oxydationsgrades der 1. und 2. Stufe aus dem Verbrauch an SnSO_4 zur Reduktion zu Graphit war nicht möglich. Die Werte waren viel zu klein und auch nicht reproduzierbar. Durch Röntgenuntersuchung ergab sich, daß die Reduktion beim Schütteln mit SnSO_4 in 70%iger Überchlorsäure äußerst langsam verläuft. Bei einem Präparat der 2. Stufe war die Reduktion

Tabelle 10
Oxydationsgrad der 1. u. 2. Stufe
der Graphit-Überchlorsäureverbindung

Versuch	Graphitsorte	Oxydation mit				Oxydationsgrad in Äquiv./C-Atome	Im Röntgenbild erkennbare Stufe	Einwirkungs- dauer des Oxydations- mittels in Min.
		CrO ₃		Mn ⁺⁺⁺				
		zugeführt mval/l g C	verbraucht mval/l g C	zugeführt mval/l g C	verbraucht mval/l g C			
128 a	S. 40 100% C	6,02	3,93			1 : 21,2	1	} 600 etwa 80%ige HClO ₄ HClO
128 b		3,74	3,22			1 : 25,9	1	
119		3,25	2,09			1 : 39,9	2 + 1	
120		3,05	2,13			1 : 39,1	2 + 1	
113 a		2,64	1,84			1 : 44,9		
113 b		2,30	1,91			1 : 43,7		
117		2,12	1,91			1 : 43,7		
116 a				4,35	1,60	1 : 52,0	2	
116 b				4,16	1,63	1 : 51,2		
116 c				2,31	1,54	1 : 54,0		

nach 200stündigem Schütteln nur bis zur 6. Stufe gegangen, und bei einem Präparat der 1. Stufe waren nach 2 Wochen noch vereinzelt blaue Teilchen zu erkennen.

Durch Zugabe von metallischem Graphit kann die blaue Perchloratverbindung schnell in die Zwischenstufen der Rückumwandlung überführt werden.

3. Graphit-Selensäureverbindungen

In eine Lösung von Chromsäureanhydrid in konz. Selensäure wurde Graphit eingetragen und auf etwa 50° erwärmt. Unter Reduktion der Chromsäure färbte sich der Graphit blau. Das Röntgendiagramm dieser Verbindung ist dem der Schwefelsäureverbindung sehr ähnlich (Tabelle 2). Die Identitätsperiode in Richtung der *c*-Achse ist jedoch bei der Selensäureverbindung etwas größer, sie beträgt 8,25 Å. Ferner ist zum Unterschied von der Schwefelsäureverbindung (0 0 1) deutlich zu erkennen und (0 0 4) und (0 0 6) sind intensiver als (0 0 3) und (0 0 5). In Analogie zum Bisulfat ist die Bildung eines Biselenats wahrscheinlich. Die Graphit-Selensäureverbindung ist gegen Luftfeuchtigkeit noch empfindlicher als die Schwefelsäureverbindung. Eine Suspension der blauen Selensäureverbindung in konz. Selensäure entfärbte sich auf Zusatz von metallischem Graphit und es entstand eine dem Röntgenbild nach einheitliche 2. Stufe, bei der jedoch zum Unterschied von Bisulfat (0 0 8) intensiver als (0 0 9) auftrat.

Die Selensäure wurde nach THOMSEN¹⁾ durch Oxydation von Silberselenit mit Brom und Konzentrieren der wäßrigen Lösung im Vakuum bis 180° dargestellt.

4. Graphit-Phosphorsäureverbindung

Die Reaktion zwischen sirupöser 100%iger Phosphorsäure und Graphit in Gegenwart eines Oxydationsmittels erfolgt erst beim Erhitzen auf etwa 80–100°. Die Ursache ist wohl die geringe Azidität der Phosphorsäure. Unter Reduktion der Chromsäure erscheint der Graphit in der Durchsicht braun gefärbt. Das Röntgenbild dieses Präparats entspricht der 2. Stufe des Graphitbisulfats. Dies berechtigt zu der Annahme, daß in das Graphitgitter Phosphationen, und zwar wie wir in Analogie zum Bisulfat vermuten möchten, H_2PO_4^- -Ionen eingelagert sind. Tabelle 11 bringt die DEBYE-Linien der Graphit-Phosphorsäureverbindung.

Die Herstellung einer blauen, der 1. Stufe entsprechenden Graphit-Phosphorsäureverbindung gelang nicht. Auch vermag die 100%ige Phosphorsäure nicht, aus blauem Bisulfat die im Gitter gebundenen HSO_4^- -Ionen vollständig zu verdrängen. Nach 14tägigem Auswaschen eines blauen Graphitbisulfatpräparats mit insgesamt 250 cm³ 100%iger Phosphorsäure verblieben in dem Graphit noch 13,3 Teile Schwefelsäure auf 100 Teile Graphit = 1 H_2SO_4 auf 63 C-Atome.

¹⁾ J. THOMSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 2 (1869), 598.

Dabei zeigte das Röntgenbild aber schon eine teilweise Rückumwandlung in die 2. Stufe¹⁾.

Tabelle 11
Interferenzen der DEBYE-Aufnahmen
der Graphit-Phosphorsäure- und Pyrophosphorsäureverbindung

Graphit-Phosphorsäureverbindung 2. Stufe $c = 2 \times 11,3_s \text{ \AA}$			Graphit-Pyrophosphorsäureverbindung 2. Stufe $c = 2 \times 11,5_s \text{ \AA}$		
d in \AA	Indiz.	Int. beob.	d in \AA	Indiz.	Int. beob.
5,675	004	ssch			
3,810	006	st	3,865	006	sst
2,834	008	m	2,871	008	st
2,113	201	m	2,136	200	sch
1,995	204	sssch	2,060	203	sch
1,894	0012	ssch	1,923	0012	m
1,623	0014	sch	1,644	0014	m
1,223	020	m	1,224	020	st
			1,174	026	sch
			1,131	028	ssch

Die beobachteten Interferenzen wurden wie folgt bezeichnet: sst = sehr stark; st. = stark; m = mittelstark; sch = schwach; ssch = sehr schwach; sssch = außerordentlich schwach.

5. Graphit-Pyrophosphorsäureverbindung

Eine Suspension von Graphit in sirupöser 100%iger Pyrophosphorsäure, der auf 1 g Graphit etwa 5% wirksamer Sauerstoff als CrO_3 zugesetzt war, wurde 5 Tage auf 70° unter häufigem Umschütteln gehalten. Der Graphit erschien dann in der Durchsicht braun. Im Filtrat war keine Chromsäure mehr nachzuweisen. Wie das Röntgenbild zeigte, hatte sich eine einheitliche 2. Stufe gebildet (vgl. Tabelle 11). Die Quellung dürfte durch eingelagerte $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{--}$ -Ionen verursacht sein. Auch hier war es nicht möglich, die Oxydation bis zur 1., blauen Stufe durchzuführen.

Da das Auswaschen von Graphitbisulfat mit Pyrophosphorsäure auch bei sehr langer Auswaschdauer übereinstimmende Sulfatwerte ergab, scheint eine merkliche Verdrängung von HSO_4^- -Ionen durch Pyrophosphationen im Graphitbisulfat bei Zimmertemperatur nicht stattzufinden. Beim Auswaschen mit warmer Pyrophosphorsäure zeigt jedoch die Bestimmung des Sulfatgehaltes (vgl. Tabelle 5 Versuch 88/89), daß in der Wärme, wohl infolge der zunehmenden

¹⁾ Es ist interessant, daß H. L. RILEY [vgl. J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 57 (1938), 1] die Zerstörung von Kohlenstoff in sirupöser Phosphorsäure bei 100° durch Oxydation mit Bichromat als Maß für dessen Beständigkeit benutzt, eine Reaktion die vermutlich über die Bildung und Zerstörung von Graphitphosphat verläuft.

Dissoziation der Pyrophosphorsäure, ein Austausch der HSO_4^- -Ionen durch Pyrophosphationen in geringem Umfange möglich ist.

6. Graphit-Arsensäureverbindung

Für die Bildung einer dem Graphitbisulfat analogen Verbindung zwischen Graphit und Arsensäure spricht die Beobachtung, daß Graphit eingetragen in geschmolzene Arsensäure unter Zusatz von CrO_3 beim Erhitzen auf 120° die Chromsäure reduzierte und im Röntgenbild neben den unveränderten Graphitinterferenzen noch Linien eines den anderen Säureverbindungen ähnlichen Produktes erkennen ließ. Eine einheitliche Verbindung konnte jedoch nicht hergestellt werden.

7. Versuche zur Darstellung weiterer salzartiger Graphitverbindungen

Die Ergebnisse mit den verschiedenen konz. Säuren lassen erkennen, daß die Beständigkeit salzartiger Verbindungen zwischen Graphit und anorganischen Säuren mit der Azidität der Säure zunimmt. Es war daher nicht zu erwarten, daß die Halogenwasserstoffsäuren, HCl , HBr , HI mit Graphit Verbindungen eingehen können, da sie im wasserfreien Zustand keine starken Säuren sind und auch gegen Oxydationsmittel nicht beständig sind. Allein die Flußsäure könnte zur Verbindungsbildung befähigt sein. Dafür sprechen die Beobachtungen von H. THIELE¹⁾ über die Quellung von Graphit bei anodischer Polarisierung in Flußsäure. Vielleicht können einmal auf diesem Wege Beziehungen zu der von O. RUFF dargestellten Graphit-Fluorverbindung, CF , gefunden werden.

Da die Verwendung der wasserfreien Halogenwasserstoffsäuren somit wenig aussichtsreich erschien, wurde versucht, Graphit-Halogenverbindungen aus den Elementen darzustellen. Hierzu wurden Versuche mit Graphit in Lösungen von Chlor, Brom und Jod in Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte und bei 100° im Schießrohr unternommen. Eine Reaktion des Graphits war jedoch röntgenographisch in keinem Falle festzustellen.

Dagegen scheint zwischen Graphit und elementarem Brom Reaktion erfolgen zu können. Graphit nimmt aus Luft, die mit Bromdampf gesättigt ist, bis 85% seines Gewichts an Brom auf und gibt das aufgenommene Brom beim Stehen an der Luft wieder ab. Das Röntgendiagramm von Graphit nach der Aufnahme von Brom zeigt Interferenzen mit starker Textur, die sich als (0 0 l)-Interferenzen

¹⁾ Lit. I. c.

mit (0 0 1) bis (0 0 9) indizieren lassen. Die Identitätsperiode längs der *c*-Achse des Graphits ergibt sich zu $n \times 10,3 \text{ \AA}$ und umfaßt 3 Kohlenstoffschichtebenen. Wir möchten vermuten, daß sich bei diesem Produkt Brom-Atome oder Moleküle in regelmäßigem Abstände zwischen die Schichtebenen eingelagert haben. Bemerkenswert ist, daß sich diese Verbindung auch in Gegenwart von konz. Schwefelsäure aus Graphit und Brom bei sehr langer Einwirkung in der Kälte bildet. Beim Erhitzen wandelt sie sich unter konz. Schwefelsäure, wie schon beschrieben, in die 3. Stufe des Graphitbisulfats um. Eine eingehende Untersuchung der Reaktion zwischen Graphit und Brom ist im Gange.

Versuche, durch Oxydation von Graphit mit Chromsäure in Eisessig eine Graphit-Essigsäureverbindung herzustellen, verliefen sowohl in der Kälte wie auch beim Erhitzen bis auf 100° erfolglos.

Die Möglichkeit, daß sich bei der Einwirkung von Chromsäure auf Graphit in Gegenwart von konz. Säuren eine Graphit-Chromsäureverbindung bildet, ist mit Sicherheit auszuschließen. Denn es ließ sich selbst bei langer Einwirkung in der Hitze und großem Chromsäureüberschuß nach Auswaschen mit Pyrophosphorsäure u. a. niemals Chromsäure im Graphit nachweisen. Da mit zunehmender Chromsäurekonzentration auch der Verbrauch an Chromsäure steigt, wie beim Graphitbisulfat gezeigt werden konnte, wirkt Chromsäure nur oxydierend auf Graphit.

8. Vergleich der Beständigkeiten der Graphit-Säureverbindungen

Die bisher beschriebenen Graphitverbindungen lassen erkennen, daß die Reaktion zwischen Graphit und konz. anorganischen Säuren um so leichter erfolgt, je stärker die Säure ist. Die sehr starken Säuren, Überchlorsäure und Schwefelsäure, bilden sehr leicht, auch bei nicht vollständiger Entwässerung, die blaue Stufe, in der der Graphit am höchsten oxydiert ist. In der konzentriertesten Salpetersäure entsteht nur eine 2. Stufe, allein bei Verwendung eines so starken Oxydationsmittels wie N_2O_5 , das zugleich auch wohl noch wasserentziehend wirkt, erhält man die blaue, 1. Stufe. Die im Verhältnis zur Schwefelsäure schwächere Selensäure reagiert erst beim Erwärmen zur 1. Stufe. Mit den schwächeren Säuren, Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Arsensäure bilden sich nur beim Erhitzen und sehr langer Einwirkung Verbindungen niederen Oxydationsgrades.

Auch der Anionenaustausch der Graphitsalze beim Behandeln mit überschüssiger konz. Säure ist abhängig von der Säurestärke. So

werden z. B. die Graphit-Phosphorsäureverbindungen beim Auswaschen mit konz. Schwefelsäure leicht in phosphatfreies Bisulfat verwandelt, während die umgekehrte Reaktion sehr langsam und auch nur unvollständig verläuft.

Für die Beständigkeit der Graphitsalze läßt sich auf Grund der Leichtigkeit ihrer Bildung und ihrer gegenseitigen Überführbarkeit eine Reihenfolge aufstellen. Nach abnehmender Beständigkeit geordnet ergibt sich:

1. Graphitperchlorat, Graphitbisulfat
2. Graphitselenat
3. Graphitnitrat
4. Graphitphosphat, Graphitpyrophosphat
5. Graphitarsenat.

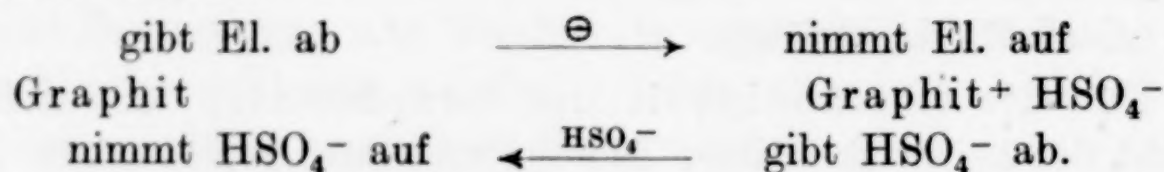
Bemerkenswert ist, daß die Vergrößerung des C-Schichtebenenabstandes bei allen salzartigen Graphitverbindungen nur sehr wenig verschieden ist. Insbesondere der annähernd gleiche Platzbedarf von HSO_4^- , ClO_4^- und des flach gebauten NO_3^- -Ions¹⁾ könnten mit der Annahme gedeutet werden, daß die Anionen im Gitter durch Rotation Kugelform annehmen.

IV. Elektrochemisches Verhalten

Es ist schon mehrfach erwähnt worden, daß metallischer Graphit die salzartigen Graphitverbindungen reduziert und dabei selbst oxydiert wird. Diese Reaktion erschien uns interessant, da hier ja feste kristalline Körper miteinander reagieren. Die gegenseitige Reduktion und Oxydation, die besonders am blauen Graphitbisulfat näher untersucht wurde, erfolgt nur, wenn die Reaktionspartner sich in der konz. Säure berühren. An Hochofengraphitblättchen und Einkristallen ließ sich zeigen, daß die Reaktion auch dann erfolgt, wenn der metallische Graphit und das blaue Bisulfat leitend miteinander verbunden werden, z. B. durch einen Platindraht. Man kann deutlich beobachten, wie von der Berührungsstelle des Drahtes aus die Entfärbung durch das blaue Blättchen fortschreitet. Die Reaktion legt im Graphitblättchen mehrere Millimeter in der Sekunde zurück.

¹⁾ Bei der Berechnung der Intensitäten der Nitratinterferenzen (Tabelle 2) waren die NO_3^- -Ionen aus der Mitte zwischen den Schichtebenen abwechselnd nach beiden Seiten herausgerückt worden, um gute Übereinstimmung mit den gemessenen Intensitäten zu erreichen. Eine Rotation der NO_3^- -Ionen um die Mitte würde eine ähnlich günstige Wirkung haben. Eine exakte Berechnung wäre aber hierfür sehr schwierig.

Die gegenseitige Umsetzung erfolgt demnach nur, wenn Elektronen vom Graphit zum Graphitbisulfat überreten können:



Verbindet man zwei Schuppen von Graphit und Graphitbisulfat von einigen Millimetern Größe über ein Voltmeter von etwa 200 Ω Widerstand, so kann man leicht die EMK. des Elementes messen.

Die Graphitbisulfatverbindungen lassen sich daher auch durch anodische Oxydation von Graphit in konz. Schwefelsäure herstellen.

Potential von Graphitbisulfat
gegen Wasserstoff
von Atmosphärendruck
an platinierterm Platin
in konz. Schwefelsäure
in Volt

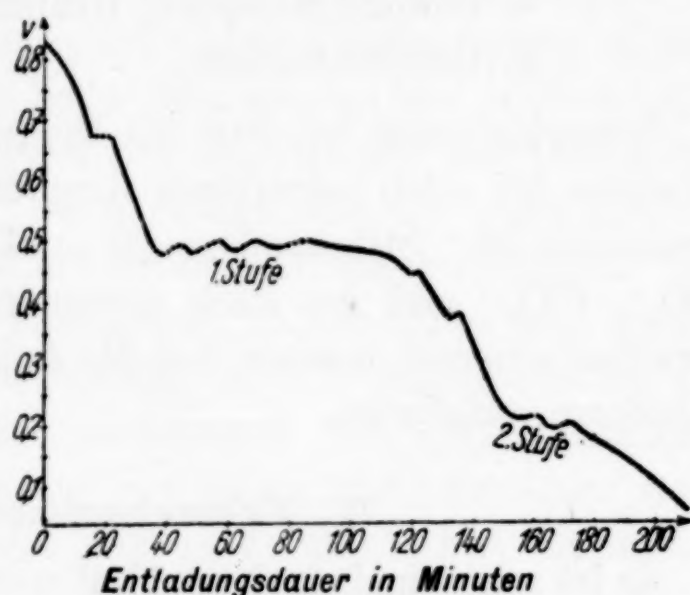


Abb. 4. Potentialverlauf bei der Entladung von Graphitbisulfat gegen Graphit
— Entladung mit $1 \cdot 10^5 \Omega$; --- Entladung unterbrochen
Messung alle 1—2 Minuten

Bei 1,1—1,2 Volt färbt sich der Graphit an der Anode blau. Dieser durch anodische Oxydation erhaltene blaue Graphit zeigt genau das gleiche Röntgenbild, wie die mit Oxydationsmitteln hergestellten blauen Produkte.

Bei der Entladung von blauen Graphitbisulfateinkristallen gegen Graphit über einen genügend großen Widerstand (10^4 — $10^5 \Omega$) fällt das Potential stufenweise ab (Abb. 4). Das Anfangspotential sinkt zunächst sehr schnell ab, bleibt dann aber einige Zeit konstant. Während des geraden Verlaufes der Potentialkurve beginnt sich der Graphitbisulfatkristall langsam zu entfärben. Bei weiterer Entladung sinkt das Potential wieder, um noch einmal einen Haltepunkt zu zeigen. Sowohl das Anfangspotential, als auch die Potentiale an den Haltepunkten sind abhängig von dem als Kathode geschalteten Graphit und seiner Vorbehandlung. Jedoch ist der Poten-

tialunterschied zwischen dem 1. und 2. Haltepunkt immer gleich groß. Er beträgt etwa 0,26 Volt.

Die Potentialmessungen erfolgten nach der Kompensationsmethode. In dem in Abb. 4 gegebenen Beispiel wurde ein sorgfältig von anhaftender Chromsäure befreiter blauer Graphitbisulfat-Einkristall von etwa 3 mm Durchmesser unter konz. Schwefelsäure mit einem Platindraht in Berührung gebracht. Die Entladung erfolgte über einen Widerstand von $1 \cdot 10^5 \Omega$ gegen ein in die Säure eintauchendes Graphitstück von 10 g Gewicht (Entladungskathode). In Abständen von 1–2 Minuten wurde das Potential gemessen gegen eine 2. Kathode aus reinem Ceylongraphit und gegen eine plattinierte Platinelektrode, die in der konz. Schwefelsäure mit Wasserstoff von Atmosphärendruck umspült wurde (Meßkathode). Die Entladung wurde des öfteren so lange unterbrochen, bis sich gegen die Meßkathode ein konstantes Potential eingestellt hatte.

Der Potentialverlauf bei der elektrochemischen Umsetzung zwischen blauem Graphitbisulfat und Graphit ist ein weiterer Beweis für die diskontinuierliche Umwandlung der einzelnen Stufen. Das hohe Anfangspotential und der schnelle Abfall desselben zu Beginn der Entladung rühren vielleicht von der elektrochemischen Betätigung der bei der Oxydation entstandenen Nebenprodukte her, die auch z. B. am Rand der C-Schichtebenen des Bisulfats gebunden sein können. Es ist bekannt, daß das Potential von Graphit, an dem in verdünnter Schwefelsäure Sauerstoff entwickelt wird, leicht um 1,6 Volt erhöht werden kann, ohne daß Blaufärbung oder Bildung einer röntgenographisch erkennbaren Verbindung eintritt. Der erste Haltepunkt in der Potentialkurve kommt der 1. Stufe des Graphitbisulfats zu. Das Potential beträgt gegen eine Platin-Wasserstoffelektrode in konz. Schwefelsäure 0,49 Volt. Solange in dem Kristall noch 1. Stufe neben 2. Stufe vorhanden ist, äußerlich sichtbar an der blauen Färbung, bleibt das Potential konstant. Bei dem 2. Haltepunkt wandelt sich der Kristall von der 2. Stufe in die dritte um. Die 2. Stufe zeigt gegen die Platin-Wasserstoffelektrode in konz. Schwefelsäure ein Potential von 0,23 Volt. Die weiteren Stufen machen sich in dem Potentialverlauf nicht mehr deutlich bemerkbar. Dies ist verständlich, weil die Differenzen der Bisulfationenmengen und damit der Ladungen zwischen den geringer oxydierten Stufen immer kleiner werden. So beträgt z. B. die beim Übergang der 3. in die 4. Stufe sich umsetzende Bisulfationenmenge nur rund $\frac{1}{7}$ derjenigen, die dem Übergang 1. \rightarrow 2. Stufe entspricht.

Auch blaue Graphitperchlorat-Einkristalle in konz. Überchlorsäure wiesen gegen Graphit den gleichen stufenförmigen Potentialverlauf auf. Die Potentialdifferenz zwischen der 1. und 2. Stufe betrug 0,28 Volt.

Da die elektrochemische Reaktion zwischen Graphit und Graphitbisulfat reversibel ist und die Umsetzung nur zwischen zwei festen Stoffen stattfindet, stellt das Element Graphit/Graphitbisulfat einen Akkumulator dar. Leider schließt jedoch das kleine Äquivalent: C-Verhältnis des Graphitbisulfats eine technische Verwendung aus. Um wenigstens ein an der Anode konstantes Potential zu erhalten, dürfte man nur den Übergang der 1. in die 2. Stufe bei $\sim 0,6$ Volt gegen Graphit elektrochemisch ausnützen. Nimmt man an, daß das Äquivalent: C-Verhältnis der höchst oxydierten 1. Stufe rund doppelt so groß wie das der 2. Stufe ist, so nehmen erst 54 C-Atome ein Elektron auf. Für die gleiche Elektrizitätsmenge, wie sie ein Mol Bleidioxid (239 g) im Bleiakкумулятор liefert, sind dann rund 1300 g blaues Graphitbisulfat nötig. Berücksichtigt man noch das wesentlich größere Gewicht der Kathode, deren Potential nicht allzu sehr steigen darf, und das höhere Gewicht der konz. Schwefelsäure, so würde der Graphitakkumulator bei wesentlich niedriger Spannung mehr als 10 mal so schwer werden wie der Bleiakкумулятор.

V. Begründung der Salznatur

Die bei der Einwirkung von konz. Sauerstoffsäuren auf Graphit in Gegenwart von Oxydationsmitteln entstehenden Verbindungen könnten auch als Ester aufgefaßt werden, also als unpolare Verbindungen, z. B. die Graphit-Schwefelsäureverbindung als saurer Schwefelsäureester: Graphit-O-SO₃H. Es läßt sich jedoch keine Reaktion angeben, die eindeutig für die Auffassung dieser Verbindungen als Ester spricht. Dagegen sind eine Reihe von Ergebnissen viel besser mit einem salzartigen Charakter zu erklären.

Die regelmäßige Verteilung der eingelagerten Anionenschichten in allen Stufen

Diese regelmäßige Verteilung läßt sich am besten erklären durch die abstoßende Wirkung der negativ geladenen Anionenschichten die sich durch die Elektronen-Leitfähigkeit des Graphits über den ganzen Kristall auswirkt. Daher lagern sich die Anionenschichten immer möglichst regelmäßig und gleich weit entfernt voneinander ein. Infolgedessen ist auch das Verhältnis der anionenfreien Schichtenlücken des Graphits zu den mit Anionen besetzten ein einfaches (1:1, 2:1, 3:1 usw.) und es gibt keine Zwischenstufen mit unregelmäßiger Einlagerung, z. B. zwischen der 2. und 3. Stufe. Wären die Verbindungen Ester, so würden keine Anionenschichten vorliegen und es wäre kein Grund für die auffallend regelmäßige Verteilung der dann neutralen Säureradikalschichten einzusehen.

Die Schnelligkeit der Bildung und Rückbildung

Die Reduktion der Graphit-Säureverbindungen mit Graphit verläuft in wenigen Sekunden. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion zeigt, daß die Säureschichten leicht und schnell aus dem Kristall in die Lösung und zurückwandern können.

Wie die Entfärbung großer Graphitblättchen bei der Reduktion schließen läßt, legen sie dabei Entfernungen von mehreren Millimetern in der Schicht in einer oder wenigen Sekunden zurück. Dies wird plausibel, wenn es sich dabei nur um den Ein- und Austritt von Säureanionen bzw. -molekülen handelt, die ihre Elektronenkonfiguration nicht zu verändern brauchen und auch im Gitter der Graphitverbindung für sich abgeschlossene Gebilde bleiben. Die Bildung und Rückbildung eines Esters sollte dagegen sehr lange Zeit in Anspruch nehmen.

Diese schnelle Reaktion zwischen den zwei Kristallen des Graphits und der Graphitverbindung macht es auch verständlich, daß bei der diskontinuierlichen Umwandlung innerhalb eines Kristalls sehr schnell Anionenschichten aus dem Gitter entfernt werden und neue Anionenschichten sich an anderer Stelle infolge der neuen Ladungsverteilung wieder einlagern können. So bildet sich bei der Reduktion der 2. Stufe, die in jeder zweiten Schichtebenenlücke eine Anionenschicht besitzt, als nächste Stufe mit gleichem Abstand der Anionenschichten die 3. Stufe, die in jeder dritten Schichtebenenlücke eine Anionenschicht besitzt.

Auch die reversible Bildung aus Graphit, Säure und Oxydationsmittel und der leichte Austausch der Säureanionen gegen andere Säuren spricht mehr für eine Salzbildung. Die Esterbildung komplizierter organischer Alkohole ist in vielen Fällen, wie z. B. bei der Nitrozellulose, nur mit großen Schwierigkeiten rückgängig zu machen.

An dieser Stelle müssen wir noch auf die kürzlich wieder von H. THIELE¹⁾ geäußerte Auffassung über die Natur der bei anodischer Quellung von Graphit entstehenden Produkte eingehen. THIELE hat beobachtet, daß Graphit in Gegenwart der Anionen SO_4^{--} , ClO_4^- , NO_3^- , F^- quillt, und zwar in wäßrigen Lösungen ohne Farbänderung, bei Ausschluß von Wasser dagegen unter Blau-, Grün- oder Gelbfärbung. Diese Quellungsprodukte faßt THIELE als ein Graphitoxyd bzw. -peroxyd auf, in dem der Sauerstoff nur lose gebunden ist und mit Wasser oder Laugen wieder leicht in Freiheit

¹⁾ H. THIELE, Kolloid-Z. 80 (1937), 1.

gesetzt wird. Aus der durch Einwirkung konzentrierter Laugen auf blauen Graphit entwickelten Menge Sauerstoff schließt THIELE auf ein Atomverhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff von rund 1 : 1000. Dieses Graphitoxyd soll basische Eigenschaften des Peroxydsauerstoffs besitzen und Säuren nebervalenzchemisch als Oxoniumverbindungen binden. Darauf deute insbesondere das Festhalten von Überchlorsäure. Für den Peroxydcharakter spricht nach THIELE ferner, daß gequollener Graphit ein sehr hohes Oxydationspotential von 1,8 Volt in 2 n-H₂SO₄ besitzt. Dieses Potential gehe jedoch mit der Zeit zurück.

Dieser Auffassung halten wir folgendes entgegen: In verdünnten Säuren, z. B. in 2 n-Schwefelsäure, entstehen durch anodische Oxydation mit Graphit keine im Röntgenbild von Graphit verschiedenen Verbindungen. Das hohe Potential von 1,8 Volt dürfte wohl auf der Bildung von Oxyden beruhen. Diese können aber nur an den Außenflächen der Graphitkristalle gebildet worden sein. Das Innere der Kristalle bleibt unverändert. Diese Oxyde dürften ähnlich sein den an Kohlenstoff lang bekannten Oberflächenoxyden¹⁾. Die dabei gebundenen Sauerstoffmengen können bei grobkristallinem Graphit vielleicht einen Gehalt von einem Sauerstoffatom auf 1000 C-Atome erreichen.

Demgegenüber ist die Bildung der salzartigen Graphitverbindungen in konzentrierten Säuren ein ganz anderer Vorgang:

1. Die Entstehung der schwarzen und blauen Graphit-Schwefelsäureverbindungen bei Oxydation von Graphit unter konzentrierter Schwefelsäure mit Oxydationsmitteln, die nur durch Elektronenaufnahme oxydierend wirken können, wie Chlor, Brom, Mn³⁺ und Mn⁴⁺-Salze, ohne Entwicklung von Schwefeldioxyd, schließt die Bildung eines Graphitoxys oder -peroxyds mit Sicherheit aus.

2. Es ergibt sich übereinstimmend aus dem Oxydationsmittelverbrauch bei der Herstellung der Graphit-Schwefelsäureverbindungen, ihrer oxydierenden Wirkung auf Reduktionsmittel und ihrem Sulfatgehalt, daß das Verhältnis von gebundener Säure zu Kohlenstoff bei weitem größer als 1 : 1000 ist. Ein derartig niederes Verhältnis würde auch die großen Intensitätsunterschiede in den (00 l)-Interferenzen der verschiedenen Graphit-Säureverbindungen unverständlich erscheinen lassen (vgl. insbesondere die 1. Stufen von Graphitbisulfat, -nitrat und -selenat).

¹⁾ Vgl. u. a. A. FRUMKIN, Kolloid-Z. 51 (1930), 123 u. H. R. KRUYT u. G. S. DE KADT, Kolloid-Z. 47 (1929), 44.

3. Das von THIELE gemessene Oxydationspotential von 1,8 V in 2 n-H₂SO₄ kommt nicht der Graphit-Schwefelsäureverbindung zu, denn die Graphit-Schwefelsäureverbindungen, insbesondere die Stufen höheren Oxydationsgrades, sind überhaupt nur unter konzentrierter Säure beständig und erleiden mit Wasser augenblicklich Zersetzung. Das auch nach unseren Kurven ersichtliche hohe, rasch abfallende Anfangspotential kann von der elektrochemischen Betätigung der Nebenoxydationsprodukte herrühren. Demgegenüber bleiben die Potentiale der 1. und 2. Stufe über weite Strecken annähernd konstant. Die das hohe Anfangspotential bewirkenden Nebenoxydationsprodukte sind möglicherweise auch am Außenrand der Schichtebenen gebunden, ähnlich wie bei der Oxydation von Graphit in verdünnten Säuren.

VI. Die blaue Farbe der Graphit-Säureverbindungen

Die blaue, metallisch glänzende Farbe der salzartigen Graphitverbindungen entspricht wohl der Eigenfarbe eines Metalls. Das metallische Reflexionsvermögen des Graphits ist durch die Strukturänderung nach Blau verschoben worden. Daher erscheinen auch Suspensionen von blauen Graphitsalzen in konz. Säuren in der Durchsicht braunrot bis purpurrot, genau wie dünne Schichten von Metallen mit starkem Reflexionsvermögen im sichtbaren Gebiet des Spektrums in Durchsicht ungefähr die Komplementärfarbe zeigen. Faßt man die Graphitsalze als in das Metallgitter des Graphits eingelagerte Verbindungen auf, so erklärt sich auch ihr starker metallischer Glanz.

VII. Vergleich mit anderen Graphitverbindungen

Die im vorstehenden beschriebenen Graphitsalze reihen sich in eine Reihe ähnlicher Graphitverbindungen, die alle dadurch gekennzeichnet sind, daß die Sechseckstruktur der C-Schichten erhalten geblieben ist, der Abstand der Schichten jedoch durch Bindung von Atomen oder Ionen vergrößert ist. Dahin gehören das Graphitoxyd¹⁾ und das Graphitmonofluorid von O. RUFF²⁾, in denen Sauerstoff bzw. Fluor durch die vierten Valenzelektronen der C-Atome gebunden ist. In den Graphit-Alkalimetallverbindungen von FREDENHAGEN³⁾

¹⁾ Vgl. auch: U. HOFMANN u. E. KÖNIG, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937), 311; U. HOFMANN, A. FRENZEL, E. CSALÁN, Liebigs Ann. Chem. **510** (1934), 1.

²⁾ O. RUFF, O. BRETSCHNEIDER u. F. EBERT, Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934), 1.

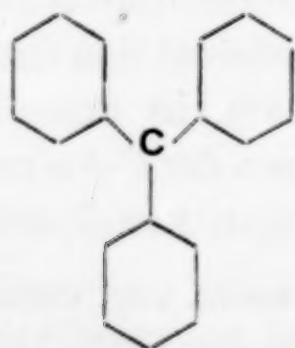
³⁾ K. FREDENHAGEN, G. CADENBACH u. H. SUCK, Z. anorg. allg. Chem. **158** (1926), 249; **178** (1929), 353.

und SCHLEEDE¹⁾ bilden Alkalimetalle Schichten zwischen den C-Schichtebenen, und zwar ist bei den Verbindungen, z. B. C_8K , in jede Schichtenlücke des Graphits ein Alkalischicht eingelagert, bei den alkaliärmeren Verbindungen, z. B. $C_{16}K$, nur in jede zweite. Der Aufbau der Graphitalkaliverbindungen ist also analog dem der 1. und 2. Stufe der Graphitsalze.

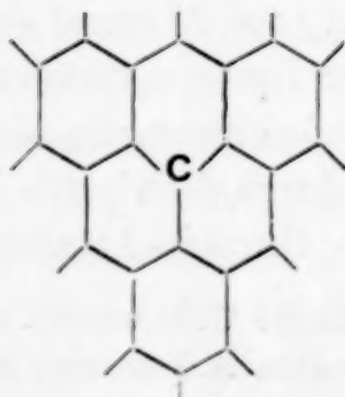
Interessant ist der Vergleich zwischen Graphitoxyd und den Graphitsalzen, die beide bei der Oxydation in konzentrierten Säuren entstehen. Bei der Darstellung des Graphitoxyses erhält man, wenn die Säure genügend konzentriert ist, zuerst bei sehr geringer Oxydation die Graphitsalze. Erst bei sehr viel stärkerer Oxydation entsteht das Graphitoxyd mit einem O- zu C-Atomverhältnis von 2—3. Diese Verbindung entspricht also einem viel höheren Oxydationsgrad. Sie leitet den elektrischen Strom nicht und ist in Wasser beständig. Die Salze leiten den elektrischen Strom und werden durch Wasser zersetzt. Das Zersetzungsprodukt zeigt die Interferenzen des Graphits. Ein den Salzen entsprechendes Oxyd oder Hydroxyd des Graphits solch niedrigen Oxydationsgrades entsteht unter diesen Bedingungen nicht.

Die Salze des Graphits mit starken Säuren zeigen, daß der Sechsringverband der Kohlenstoffatome nicht nur dem elementaren Kohlenstoff im Graphit die Eigenschaften eines Metalls zu geben vermag, sondern daß der Kohlenstoff in dieser Form auch wie ein Metall mit Säuren salzartige Verbindungen bilden kann. Dabei tritt an Stelle des einzelnen Metallions das Makroion einer ganzen Sechseckebeene des Graphits.

Es liegt nahe, dabei daran zu denken, daß das zentrale Kohlenstoffatom des Triphenylmethyls, das eine ähnliche Umgebung besitzt, wie die C-Atome der Graphitebenen, auch salzartige Carboniumverbindungen bildet, deren Anionen sich austauschen lassen.



Triphenylmethyl



Teil der Graphitschichtebene

¹⁾ A. SCHLEEDE u. M. WELLMANN, Z. physik. Chem. Abt. B 18 (1932), 1.

Die Bildung dieser Graphitsalze und der ähnlichen Graphitverbindungen zeigt, daß bei Temperaturen, die so niedrig sind, daß die C-Atome noch nicht leicht aus dem Sechseckverband der Schichtebenen herausgelöst werden können, doch schon der Zusammenhalt zwischen den Schichtebenen aufgespalten werden kann.

Zusammenfassung

1. Bei der Oxydation von Graphit in Gegenwart von konzentrierten starken anorganischen Säuren entstehen chemische Verbindungen des Graphits mit den Säuren, die unter konzentrierten Säuren beständig sind.

2. Die Röntgenuntersuchung der höchstoxydierten, blauen Produkte zeigt, daß die Sechseckebenen des Graphits erhalten geblieben sind. Der Abstand der Schichtebenen in Richtung der *c*-Achse ist von 3,34₅ Å auf 7,9₈ Å bei der Schwefelsäureverbindung, auf 7,9₄ Å bei der Überchlorsäureverbindung, auf 7,8₄ Å bei der Salpetersäureverbindung und auf 8,2₅ Å bei der Selensäureverbindung vergrößert worden. Die Aufweitung des Graphitgitters wird durch Einlagerung von Säureschichten zwischen alle C-Schichtebenen bewirkt.

Die Verschiedenheit der Intensitäten der (00 *l*)-Interferenzen der Graphit-Schwefelsäure-, -Selensäure- und -Salpetersäureverbindung wird durch diese Anordnung richtig wiedergegeben.

3. Durch unvollständige Oxydation von Graphit, sowie durch Reduktion der blauen Verbindungen entstehen eine Reihe von definierten Zwischenstufen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß in regelmäßiger Folge nur noch jede 2., 3., 4. usw. Schichtebenenlücke durch eingelagerte Säureschichten auf etwa 8 Å aufgeweitet ist. Die Bildung der Graphit-Säureverbindungen sowie ihre Rückbildung zu Graphit erfolgt diskontinuierlich über diese Stufen.

4. Die chemische Zusammensetzung der blauen Graphit-Schwefelsäureverbindung ergab sich aus dem Verbrauch an Oxydationsmitteln bei der Darstellung, aus der oxydierenden Wirkung auf Reduktionsmittel, sowie durch Schwefelsäurebestimmung nach tagelangem Auswaschen zu etwa 1 HSO₄⁻ auf 24 C-Atome. Durch pyknometrische Messungen und Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes bei kurzem Auswaschen ließ sich nachweisen, daß im ganzen auf 8 C-Atome etwa 1 Säuremolekül in das Gitter aufgenommen wird.

Als beste Deutung erscheint, daß sich ein Graphitbisulfat gebildet hat, dessen stöchiometrische Zusammensetzung ungefähr C₂₄⁺·HSO₄⁻·2 H₂SO₄ beträgt. Diese Zusammensetzung ergibt eine

4. Dreieckpackung der Schwefelsäuremoleküle und -anionen, die sich dem Sechsecknetz des Graphits anpaßt und auch Überstrukturinterferenzen auf Drehkristallaufnahmen richtig wiedergibt.

Die Äquivalent : C-Verhältnisse der Zwischenstufen mit Säureschichten in nur jeder 2., 3., 4. usw. Schichtenlücke betragen etwa 1 : 54, 1 : 81, 1 : 108, 1 : 135 und 1 : 162.

5. Die Schwefelsäuremoleküle und -anionen sind reversibel austauschbar durch Überchlorsäure-, Salpetersäure- und Selensäuremoleküle und -ionen beim Auswaschen mit den konzentrierten Säuren.

Außer den Graphit-Schwefelsäure-, Überchlorsäure-, Salpetersäure- und Selensäureverbindungen ließen sich Verbindungen mit Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Arsensäure herstellen, von denen aber nicht die höchstoxydierten blauen Stufen erhalten werden konnten.

6. Die Darstellung der Graphit-Säureverbindungen durch Oxydationsmittel, wie Mn^{3+} -Salze, Chlor und Brom, die in den konzentrierten Säuren nur durch Elektronenaufnahme oxydierend wirken, schließt die Bildung von Graphit-Sauerstoffverbindungen aus. Die Primärreaktion ist vielmehr die Bildung von positiv geladenen C-Ionen innerhalb der Schichtebenen, so daß jede Schichtebene zu einem Makrometallion wird und entsprechend ihrer Ladung Anionen binden kann.

7. Die Reduktion von blauem Graphitbisulfat durch Graphit in konzentrierter Schwefelsäure erfolgt nur bei leitender Verbindung. Dabei treten Elektronen vom Graphit zum Graphitbisulfat über, und umgekehrt wandern Bisulfationen zum Graphit. Die Potentiale der 1. und 2. Stufe gegen eine Wasserstoffelektrode in konz. H_2SO_4 betragen 0,49 bzw. 0,23 Volt. Die Graphitsalze bilden mit Graphit in konzentrierten Säuren einen Akkumulator.

8. Die Deutung der Graphit-Säureverbindungen als in das Metallgitter des Graphits eingelagerte salzartige Verbindungen erklärt die regelmäßige Verteilung der Säureschichten bei allen Stufen, sowie den schnellen Verlauf der Bildung und Rückbildung.

Berlin, *Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.*

Rostock, *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. April 1938.

Mechanismus der Korrosion wasserzersetzender Metalle

Von EUGEN PLANK und ANTON URMÁNCZY

Mit 4 Abbildungen im Text

Eine wichtige Gruppe der heterogenen chemischen Umsetzungen bilden die an Phasengrenzen flüssig/fest sich abspielenden Korrosionserscheinungen. Hiermit befaßten sich schon viele Forscher, die Literatur ist darum auch sehr umfangreich, und trotzdem gelang es bisher nicht, den Mechanismus der Korrosion auch nur an einem Metalle vollständig zu klären.

URMÁNCZY¹⁾ befaßte sich mit der Korrosion wasserzersetzender Metalle, entwickelte eine Theorie des Korrosionsmechanismus und bestätigte diese mit den Versuchsergebnissen, welche CENTNERSZWER²⁾ bei der Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit des Thalliums in wäßrigen Salzsäure-, Salpetersäure- und Schwefelsäurelösungen erhielt. Um die Gültigkeit der Theorie noch weiter zu prüfen, schien es wünschenswert, die Korrosionsgeschwindigkeit des Thalliums in verdünnten Säurelösungen zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bestätigen die Richtigkeit der Theorie vollkommen.

In der Folge geben wir eine Zusammenfassung unserer Ergebnisse.

Korrosionsmechanismus wasserzersetzender Metalle nach Urmánczy

Die in der Spannungsreihe vor dem Wasserstoff stehenden Metalle reagieren, unter Wasser getaucht, an der Oberfläche mit den Wassermolekeln, es entsteht Metallhydroxyd und Wasserstoff gemäß



Das entstandene Wasserstoffgas diffundiert teilweise in das Metall, teilweise ins Innere der Lösung oder verläßt das System in Form von Gasblasen, falls die Reaktion heftiger ist.

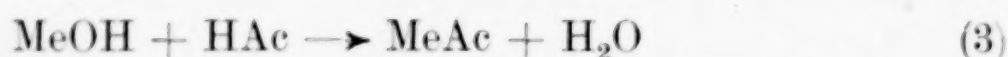
Das Metallhydroxyd, das sich in der mit der Metalloberfläche in Berührung stehenden Flüssigkeitsschicht in Wasser oder wäßrigen

¹⁾ A. URMÁNCZY, Magyar Chem. Folyóirat **43** (1937), 156.

²⁾ M. CENTNERSZWER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **37** (1931), 603.

Lösungen bildet, diffundiert ins Innere der Lösung. Unter bestimmten Verhältnissen ist die Konzentration des Metallhydroxyds in der Grenzschicht konstant, da das wegdiffundierende Metallhydroxyd durch neugebildetes ersetzt wird.

Dieselbe Reaktion, Gleichung (1), wird sich abspielen, wenn man das Metall in verdünnte Säurelösung taucht. In der Lösung diffundieren Säuremoleküle zum Metall und reagieren inzwischen mit den in entgegengesetzter Richtung diffundierenden Metallhydroxydmolekeln:



Es erfolgt also Neutralisation, und zwar in nächster Nähe der Metalloberfläche, falls die Säurekonzentration nicht zu gering ist.

Auf Grund dieser Erwägungen kann man zur Deutung der Säurekorrosion annehmen, daß in verdünnten Säurelösungen die zur Metalloberfläche gelangenden Säuremolekeln momentan reagieren. Die Geschwindigkeit dieser Umsetzung kann man auf Grund der NERNST-BRUNNER'schen¹⁾ Diffusionstheorie mit der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D_{\text{Säure}}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot (b - x) \quad (4)$$

beschreiben, in welcher dx/dt die Änderung der Säurekonzentration je Minute, b die Anfangskonzentration der Säure, $D_{\text{Säure}}$ deren Diffusionskonstante, F die Reaktionsfläche in cm^2 , V das Volumen der Lösung in cm^3 und δ die Dicke der an der gemeinsamen Grenzfläche des Metalls und Lösung befindlichen, zum Metall unbewegten Diffusionsschicht bedeutet. Die Dicke dieser Diffusionsschicht kann Werte zwischen 0,005 und 0,1 cm annehmen, je nach den Versuchsbedingungen und nach der Heftigkeit des Rührens.

Der Einfachheit halber rechnet URMÁNCZY mit der Anfangsgeschwindigkeit

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=0} = \varphi, \quad (5)$$

$$\varphi = \frac{D_{\text{Säure}}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot b. \quad (6)$$

So viele Säuremolekeln in der Zeiteinheit zur Metalloberfläche gelangen, ebenso viele Salzmolekeln werden davon wegdiffundieren. Zu Reaktionsbeginn ist die Metallsalzkonzentration an der Grenzfläche zwischen Metall und Diffusionsschicht c , und an der Grenzfläche zwischen Diffusionsschicht und Lösung Null. Da das Ab-

¹⁾ W. NERNST, Z. physik. Chem. **47** (1904), 52; E. BRUNNER, Z. physik. Chem. **47** (1904), 56.

diffundieren der Salzmolekeln von der Metalloberfläche durch die Salzkonzentrationsdifferenz zwischen den beiden Grenzflächen der Diffusionsschicht verursacht wird, ergibt sich die Geschwindigkeit der Salzdifffusion aus der Gleichung

$$\varphi = \frac{D_{\text{Salz}}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot c_f \quad (7)$$

Aus den Gleichungen (6) und (7) folgt:

$$D_{\text{Säure}} \cdot b = D_{\text{Salz}} \cdot c_f \quad (8)$$

Laut Gleichung (6) ist φ eine lineare Funktion des b -Wertes und aus den Gleichungen (6) und (7) ist ersichtlich, daß auch c_f in linearer Beziehung mit b steht. c_f hat aber einen maximalen Wert, der nicht überschritten werden kann, und dieser ist die Löslichkeit l des gebildeten Metallsalzes. Die Anfangsgeschwindigkeit der Korrosion wächst also linear mit der Säurekonzentration, bis b_{max} erreicht ist, dann ist $c_f = l$. Wenn $b < b_{\text{max}}$, so gilt

$$c_f = \frac{b}{b_{\text{max}}} \cdot l \quad (9)$$

Den Wert der maximalen Lösungsgeschwindigkeit geben Gleichungen (6) und (7):

$$\varphi_{\text{max}} = \frac{D_{\text{Säure}}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot b_{\text{max}}, \quad (10)$$

bzw.

$$\varphi_{\text{max}} = \frac{D_{\text{Salz}}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot l \quad (11)$$

Aus (10) und (11) folgt:

$$b_{\text{max}} = \frac{D_{\text{Salz}}}{D_{\text{Säure}}} \cdot l, \quad (12)$$

d. h., der Wert von b_{max} ist abhängig von der Diffusionskonstante der Säure und des gebildeten Salzes und von der Löslichkeit des Metallsalzes, aber unabhängig von der Dicke der Diffusionsschicht.

Ist die Säurekonzentration geringer als b_{max} , so wird die Säurekonzentration in der Diffusionsschicht gegen die Metalloberfläche abnehmen. Wird eine größere Säurekonzentration als b_{max} angewendet, so gelangen mehr Säuremolekeln zur Metalloberfläche, als gebildete Salzmolekeln in der Lösung bleiben können. In diesem Falle wird die Metalloberfläche mit Salz bedeckt (passiviert) und vor weiteren Angriffen der Säure geschützt. Von diesem Stadium an wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Lösungsgeschwindigkeit des Salzes

gleich¹⁾. In solchen Systemen beschränkt sich die Rolle der anwesenden Säure auf das Aufrechterhalten des Salzbelages.

Bei Erhöhung der Säurekonzentration über b_{\max} verringert sich die Löslichkeit des Metallsalzes (c_f) und somit die Korrosionsgeschwindigkeit. In konzentrierten Säurelösungen wird die Korrosionsgeschwindigkeit außerdem von den Ionaktivitätsverhältnissen und von der Änderung der physikalischen Eigenschaften des Mediums beeinflusst.

In der Tabelle 1 sind die vom Standpunkte der besprochenen Theorie wichtigen Daten zusammengefaßt, welche aus Korrosionsuntersuchungen an Thallium in Schwefelsäure-, Salzsäure- und Salpetersäurelösungen stammen.

Tabelle 1

	TlNO ₃	TlCl	Tl ₂ SO ₄
l normal ²⁾	0,431	0,0101	0,0216
D_{Salz}	0,00114	0,00119	0,00081
$D_{\text{Säure}}$	0,00183	0,00193	0,00110
b_{\max}	0,268	0,00991	0,0158
$\varphi_{\max} / \varphi_{\max} (\text{H}_2\text{SO}_4)$.	28,2	1,10	1,00

Die Diffusionskonstanten sind in Einheiten $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ angegeben und werden von URMÁNCZY nach Gleichung

$$D = 0,00003115 \cdot \frac{u}{m} \cdot \frac{v}{n} : \left(\frac{u}{m} + \frac{v}{n} \right) \cdot \text{cm}^2 \text{ min}^{-1} \quad (13)$$

aus den Ionenbeweglichkeitsdaten³⁾ berechnet.

In der Tabelle 1 befinden sich die nach der Gleichung (12) berechneten b_{\max} -Werte, laut welchen sich Thallium in Salpetersäure von 0,268 n-Konzentration am schnellsten löst. Das Maximum der Korrosionsgeschwindigkeit wäre in Salzsäurelösung bei 0,00991 n-, in Schwefelsäurelösung bei 0,0158 n-Konzentration zu erwarten. In der letzten Reihe der Tabelle 1 sind die Verhältnisse der Lösungsgeschwindigkeitsmaxima angegeben. Zu diesen Werten kommen wir wie folgt: Nach Gleichung (10) variieren die Werte von φ_{\max} bei verschiedenen Säuren in derselben Weise wie das Produkt $D_{\text{Säure}} \cdot b_{\max}$.

¹⁾ Wenn das gebildete Salz nicht fest genug an der Metalloberfläche haftet, sondern teilweise abbröckelt, wird der Wert von F wesentlich größer und φ nimmt anomale Werte an.

²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Phys. Chem. Tab. Hw. I, 685, 419, 684.

³⁾ KOHLRAUSCH-HOLBORN Das Leitvermögen der Elektrolyte. 2. Aufl. (1916), 214; W. NERNST, Theor. Chemie. 7. Aufl. (1913), 396—401.

Deshalb wurde die Korrosionsgeschwindigkeit in 0,0158 n-Schwefelsäurelösung als Einheit gewählt und die auf diese bezogenen Korrosionsgeschwindigkeits-Maximumwerte für Salzsäure- und Salpetersäurelösungen nach

$$\varphi_{\max}/\varphi_{\max(\text{H}_2\text{SO}_4)} = D_{\text{Säure}} \cdot b_{\max}/(D_{\text{Säure}} \cdot b_{\max})_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad (14)$$

berechnet.

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die Korrosionsgeschwindigkeit des Thalliums in 0,268 n-Salpetersäurelösung der Theorie gemäß 28,2-mal größer ist als in 0,0158 n-Schwefelsäurelösung. Die voraussichtliche maximale Korrosionsgeschwindigkeit in Salzsäure ist 10% größer als in Schwefelsäurelösung. Die Richtigkeit der hier besprochenen Theorie des Mechanismus der Korrosion wurde durch die in der Folge beschriebenen Versuche vollständig bestätigt.

Durchführung der Versuche

Die Versuche wurden bei $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$ ausgeführt. Metallisches Thallium erzeugten wir aus Thallosulfat (MERCK), nach doppelter Umkristallisation, elektrolytisch. Die mit Schwefelsäure schwach angesäuerte Thallosulfatlösung (20 cm^3 2 n- H_2SO_4 pro 200 cm^3) wurde zwischen Platinanode und Kupferblechkathode mit 1,2 Amp. pro dm^2 kathodischer Stromdichte elektrolysiert¹⁾. Das Metall wurde in Wasser getaucht und dann zwischen Filtrierpapier abgepreßt, zusammengedrückt und im Porzellantiegel unter Kaliumcyanid geschmolzen, schließlich in einem Walzwerk zu einer 4 mm dicken Platte gewalzt¹⁾. Aus dieser Platte schnitten wir eine 40 mm große Rundscheibe, befestigten diese an einem Glasstab²⁾ und bedeckten die obere Fläche sowie den Rand mit reinem Bienenwachs. Der Glasstab wurde an der senkrechten Rührachse befestigt, so daß die Drehebene der Thalliumscheibe waagrecht war. Die so vorbereitete Scheibe stand bis zum Beginn der Versuche in destilliertem Wasser.

In das im Thermostaten befestigte Reaktionsgefäß (Jenaer Becherglas mit 600 cm^3 Fassungsraum, hohe Form) gaben wir 200 cm^3 vorgewärmte Säurelösung, tauchten die Thalliumscheibe ein und versetzten sie gleich in Drehung. Am Ende der 1. und 20. (bei Schwefelsäure in der 30.) Minute wurden Proben zu je 25 cm^3 abpipettiert.

CENTNERSZWER³⁾ verfolgte den Gang der Reaktion, indem er die Gewichtsabnahme des Thalliums bestimmte. Da wir unsere

¹⁾ L. VANINO, Handbuch der präparativen Chemie 1 (1913), 396.

²⁾ Vgl. A. URMÁNCZY, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 363.

³⁾ M. CENTNERSZWER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **37** (1931), 603.

Versuche in verdünnten Lösungen ausführen, war die Messung der Säurekonzentration sehr geeignet zur Bestimmung des aufgelösten Thalliums. Die Proben wurden also in Gegenwart von Methylrot mit 0,01—0,1 n-Natronlauge titriert.

Die Thalliumscheibe löst sich in 0,1 n-Salpetersäure anfangs sehr langsam. Die Korrosionsgeschwindigkeit wächst dann stetig. Der Aktivierungsvorgang ist binnen 3 Stunden vollendet. Die so aktivierte Scheibe wurde in der Zwischenzeit der Versuche in 0,01 n-Salpetersäure aufbewahrt. Eine Induktionsperiode bei Thallium beobachtete schon CENTNERSZWER.

Vor jedem Versuch wurde die Thalliumscheibe mit destilliertem Wasser abgespült und sofort in das Reaktionsgemisch getaucht. Hält man die Thalliumscheibe an die Luft, so büßt sie die Aktivität ein, und die bleiähnliche, glänzende Oberfläche wird wegen der gebildeten Oxydschicht glanzlos grau. Während sämtlicher Versuche blieb die Thalliumscheibe rein metallisch glänzend, ein Überzug auf ihr bildete sich nicht, und die Kristallstruktur war auch mit freiem Auge gut sichtbar.

Einfluß des Rührens auf die Korrosionsgeschwindigkeit des Thalliums

Es wurde die Korrosionsgeschwindigkeit des Thalliums in 0,2584 n-Salpetersäure im Zusammenhange mit der Änderung der Umdrehungszahl der Scheibe untersucht. Die Umdrehungszahl (N) variierte

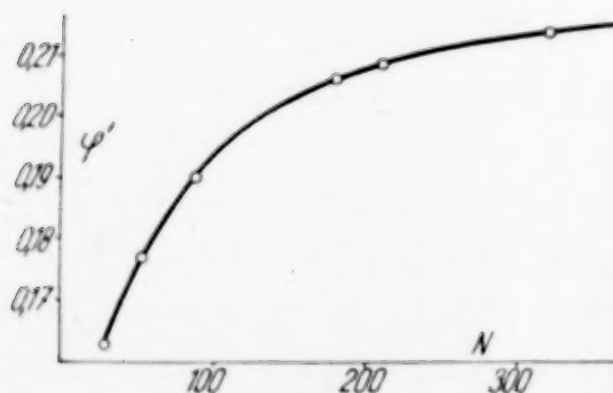


Abb. 1. Änderung der Korrosionsgeschwindigkeit mit der Umdrehungszahl des Rührers

zwischen 29 und 320 pro Minute. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 und Tabelle 2 wiedergegeben. Wir berechneten das normale Volumen der dem pro Minute gelösten Thallium äquivalenten Wasserstoffmenge, dividierten diese Zahl mit $F = 12,56$ und gaben diese so berechneten Korrosionsgeschwindigkeitswerte φ' in der zweiten und den folgenden Tabellen an. Abb. 1

zeigt, daß die Korrosionsgeschwindigkeit eine ansteigende Kurve gibt, welche bei höheren N -Werten gegen die N -Achse abbiegt. Die Linie kann mit der Interpolationsgleichung

$$\varphi'_{\text{ber.}} = 0,0543 - 0,01416 \sqrt{N} + 0,0603 \sqrt[3]{N} \quad (15)$$

genau beschrieben werden. Die Übereinstimmung der Werte $\varphi'_{\text{gef.}}$ und $\varphi'_{\text{ber.}}$ in Tabelle 2 ist sehr befriedigend.

Tabelle 2

N	Aufgelöstes Thallium mg/Min.	$\varphi'_{\text{gef.}}$	$\varphi'_{\text{ber.}}$
28,7	36,4	0,1626	0,1630
52,6	39,6	0,1769	0,1773
86,9	42,5	0,1899	0,1894
179,2	46,1	0,2060	0,2046
210,1	46,7	0,2086	0,2077
319,9	47,9	0,2140	0,2140

Mit dem Einfluß des Rührens auf die Geschwindigkeit der heterogenen chemischen Reaktionen an der Grenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase befaßte sich neuerdings URMÁNCZY eingehend¹⁾. Durch Versuche an verschiedenen heterogenen Systemen konnte er feststellen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sich mit steigenden N-Werten nach einer gegen die N-Achse biegenden Kurve ändert. Nach seinen Dialysen- und Korrosionsgeschwindigkeitsmessungen ist der Einfluß des Rührens durch die Gleichung

$$k = A + B \sqrt{N} \quad (16)$$

gegeben, in welcher k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bedeutet, A und B für das heterogene System charakteristische Konstanten sind.

KISS und URMÁNCZY²⁾ beschrieben den Einfluß des Rührens auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei Neutralisationsvorgängen durch eine Membrane durch die Gleichung

$$k = A + B \sqrt{N} + C \sqrt[3]{N} . \quad (17)$$

So ist nun ersichtlich, daß man den Einfluß auf die Lösungsgeschwindigkeit des Thalliums mit einer ebensolchen Gleichung beschreiben kann.

An dieser Stelle müssen wir bemerken, daß die von URMÁNCZY schon beschriebenen³⁾ Korrosionslinien auch auf der Thalliumscheibe erscheinen (Abb. 2). Diese stammen daher, daß

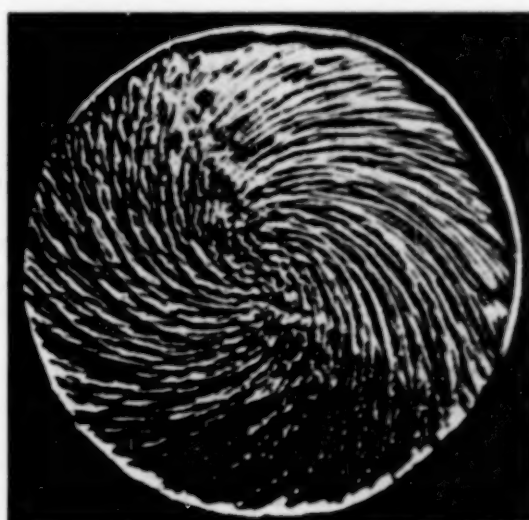


Abb. 2. Ätzlinien
an der Thalliumscheibe

¹⁾ A. URMÁNCZY, Magyar Chem. Folyóirat **43** (1937), 117, 129, 156; Acta chem., mineral physic. Univ. Szeged **4** (1935), 239; Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 363; **237** (1938), 183.

²⁾ A. VON KISS u. A. URMÁNCZY, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 40.

³⁾ A. URMÁNCZY, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 363.

auf der Reaktionsfläche pro Minute 2 cm^3 Wasserstoff entstehen und in kleinen Bläschen an der Fläche haften. Infolge Drehung der Scheibe werden die Bläschen gegen den Rand geschleudert, zerstören auf ihrem Wege die Diffusionsschicht und somit wird die Auflösung beschleunigt.

Korrosionsgeschwindigkeit des Thalliums in Salzsäurelösungen

Die Versuche wurden bei konstanter Umdrehungszahl ($N = 55$) des Rührers durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Das Maximum der Korrosionsgeschwindigkeit tritt bei einer $0,01 \text{ n}$ -Salzsäurekonzentration auf, und dieser experimentelle Befund steht im Einklang mit den nach der Theorie URMÁNCZY's berechneten b_{max} -Werten (Tabelle 1). Steigert man die Konzentration der Salzsäure über $0,01 \text{ n}$, so wird die Lösungsgeschwindigkeit verringert (Abb. 3). Dies ist nach der besprochenen Theorie zu erwarten und damit erklärlich, daß die Löslichkeit des Thalliumchlorids in stärkeren Salzsäurelösungen geringer ist als in reinem Wasser bzw. in Salzsäurelösungen von kleinerer Konzentration als $0,01 \text{ n}$. Das Ionenprodukt des TlCl ist bei 25°C

$$L = c_{\text{Tl}} \cdot c_{\text{Cl}} = c_f \cdot b = 0,000258. \quad (18)$$

Die Tl -Ionenkonzentration in der Grenzschicht in Salzsäurelösungen größerer Konzentration als b_{max} ist

$$c_f = 0,000258/b. \quad (19)$$

Mit Anwachsen des b sinkt der Wert von c_f und somit die Korrosionsgeschwindigkeit. Die für verschieden konzentrierte Salzsäurelösungen berechneten c_f -Werte stehen in der zweiten Kolumne der Tabelle 4. Unter b_{max} wurde c_f nach

$$c_f = \frac{D_{\text{Säure}}}{D_{\text{Salz}}} \cdot b \quad (20)$$

berechnet, für b_{max} übersteigende Säurekonzentrationen wendeten wir Gleichung (19) an.

Tabelle 3
HCl

b	x	Aufgelöstes Tl mg/Min.	φ'
0,005129	0,000294	0,55	0,00246
0,007650	0,000330	0,62	0,00277
0,01049	0,000370	0,70	0,00313
0,01528	0,000341	0,64	0,00286
0,02098	0,000290	0,55	0,00246
0,05218	0,000160	0,30	0,00134
0,10510	0,000140	0,26	0,00116

Tabelle 4
HCl

b	c_f	φ' nach PLANK und URMÁNCZY	φ' nach CENTNERSZWER
0,0051	0,0082	0,00246	—
0,0076	0,0122	0,00277	—
0,0105	0,0161	0,00313	—
0,0153	—	0,00286	—
0,0210	—	0,00246	—
0,0522	—	0,00134	—
0,1051	0,00246	(0,00116)	—
0,500	0,00052	(0,00025)	0,00016
1,000	0,00026	(0,00012)	0,00016
2,000	0,00013	(0,00006)	0,00015

Die zu erwartenden Korrosionsgeschwindigkeitswerte in 0,5, 1,0 und 2,0 n-Salzsäurelösungen berechneten wir, auf die zur 0,105 n-Salzsäure gehörenden Werte gestützt, zwischen c_f und φ' direkte Proportionalität annehmend. Die so berechneten Werte sind in der dritten Kolumne der Tabelle 4 in Klammern gesetzt. Diese berechneten φ' -Werte können freilich nur als der Größenordnung nach annehmbare Werte gelten, da Gleichung (18) und (19) in stark verdünnten wäßrigen Lösungen gültig sind. In konzentrierteren Lösungen kann der Aktivitätskoeffizient der Ionen stark von der Einheit abweichen. Vergleicht man die in Klammern gestellten φ' -Werte mit denen, welche CENTNERSZWER experimentell bestimmte (Tabelle 4), so ist deren Übereinstimmung nach der Größenordnung sehr befriedigend. Somit ist die Theorie der Korrosionsgeschwindigkeit in den untersuchten 0,005—2,0 n-Salzsäurelösungen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen.

Um die Dicke der Diffusionsschicht aus den Versuchsergebnissen zu erhalten, substituieren wir die zu $b = 0,0105$ n-Konzentration gehörenden Werte in Gleichung (7). φ ist aus der Tabelle 3 ($dx/dt = 0,000370/19 = 0,0000195$) und somit die Formel (7).

$$0,0000195 = \frac{0,00119}{\delta} \cdot \frac{12,56}{175} \cdot 0,0161 \quad (21)$$

und hieraus $\delta = 0,070$ cm.

Korrosionsgeschwindigkeit des Thalliums in Schwefelsäurelösungen

Bei den Versuchen mit Schwefelsäure (Umdrehungszahl des Rührers $N = 55 = \text{konst.}$) wurden die Proben nach einer und nach 30 Minuten dem System entnommen. Die Versuchsergebnisse der Tabelle 5 weisen darauf hin, daß das Maximum der Korrosions-

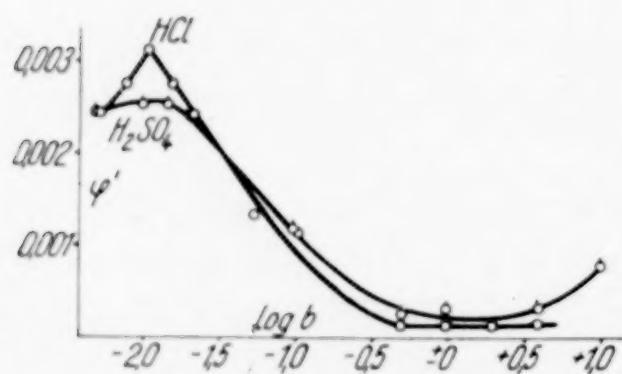
Tabelle 5
(H₂SO₄)

<i>b</i>	μ	Aufgelöste Tl mg/Min.	φ'
0,004739	0,000453	0,55	0,00246
0,009710	0,000462	0,57	0,00255
0,01459	0,000460	0,57	0,00255
0,01947	0,000440	0,54	0,00242
0,09753	0,000220	0,27	0,00120

Tabelle 6
(H₂SO₄)

<i>b</i>	c_f	φ' nach PLANK u. URMÁNCZY	φ' nach CENTNERSZWER
0,00474	0,00645	0,00246	—
0,00971	0,0132	0,00255	—
0,01459	0,0198	0,00255	—
0,01947	—	0,00242	—
0,09753	0,0102	0,00120	—
0,500	0,0045	(0,00053)	—
1,000	0,0032	(0,00038)	0,00027
2,000	0,0022	(0,00026)	0,00034
4,000	—	—	0,00034
10,000	—	—	0,00080

geschwindigkeit des Thalliums in Schwefelsäurelösung in der Nähe der 0,15 n-Konzentration liegt. Noch anschaulicher zeigt sich dies aus Tabelle 6, wo auch die bei höherer Konzentration ausgeführten

Abb. 3. Abhängigkeit
der Korrosionsgeschwindigkeit
von der Säurekonzentration

Versuche CENTNERSZWER's angegeben sind. Die Abb. 3 zeigt, daß die Schwefelsäurekonzentration über $b_{\max} = 0,0158$ gesteigert, ein rapides Abnehmen der Korrosionsgeschwindigkeit verursacht. Die in Klammern gesetzten φ' -Werte wurden aus der Löslichkeit (c_f) des Tl₂SO₄ berechnet mit der Annahme, daß φ' sich linear mit den c_f -Werten ändert. Zur Berechnung

wurden die c_f - und φ' -Werte in 0,09753 n-H₂SO₄-Lösung benützt.

In konzentrierteren Lösungen stimmen unsere berechneten φ' -Werte nach der Größenordnung gut mit den Werten CENTNERSZWER's überein. Ein genaueres Zusammentreffen in konzentrierteren Lösungen ist nicht zu erwarten, da wir die Aktivitätsverhältnisse und die Änderung des Mediums nicht in Rechnung nahmen.

Die Berechnung der in Tabelle 6 angegebenen c_f -Werte bei niedrigerer Schwefelsäurekonzentration führten wir nach Gleichung (20) aus. Bei Konzentrationen über b_{\max} rechneten wir auf Grund des Ionenproduktes des Thalliumsulfates. Bei normalen Konzentrationen erhielten wir die c_f -Werte aus der Gleichung

$$L_{\text{Th}_2\text{SO}_4} = c_{\text{Th}}^2 \cdot c_{\text{SO}_4} \cdot 0,5 = c_f^2 \cdot \frac{b}{2} = 0,00000504 .$$

Aus den Versuchen in Schwefelsäurelösungen ergab sich also ebenfalls vollkommene Gültigkeit der Theorie des Korrosionsmechanismus.

Mit Benutzung der Gleichung (7) berechneten wir auf Grund der b_{\max} zugehörigen Werte die Dicke der Diffusionsschicht auch für Schwefelsäurelösungen. Nach Gleichung (5) ist

$$\varphi = dx/dt = 0,000460/29 = 0,0000159 ,$$

demzufolge wird die Gleichung (7)

$$0,0000159 = \frac{0,00081}{\delta} \cdot \frac{12,56}{175} \cdot 0,0198 ,$$

und hieraus die Dicke der Diffusionsschicht $\delta = 0,072$ cm. Dieser Wert stimmt annähernd mit dem für Salzsäure berechneten $\delta = 0,070$ cm überein.

Korrosionsgeschwindigkeit des Thalliums in Salpetersäurelösungen

Aus dem im dritten Abschnitt besprochenen Einfluß des Rührens war vorauszusehen, daß bei Untersuchungen über den Einfluß der Salpetersäurekonzentration die Gasentbindung stören wird. Die Gasbläschen zerstören die Diffusionsschicht, und somit wird die Ausbildung des theoretischen Gleichgewichtes vereitelt.

Wir variierten die Konzentration der Salpetersäure unter Konstanthaltung der Umdrehungszahl ($N = 55$) des Rührers. Nach Tabelle 1 ist zu erwarten, daß das Korrosionsmaximum bei $b = 0,268$ n-

Salpetersäurekonzentration sei.

Demgegenüber zeigen die zwischen 0,01—0,5 n - HNO_3 - Konzentration

ausgeführten Versuche (Tabelle 7 und Abb. 4, Kurve 1), daß die Korrosionsgeschwindigkeit mit steigendem b entlang einer Geraden

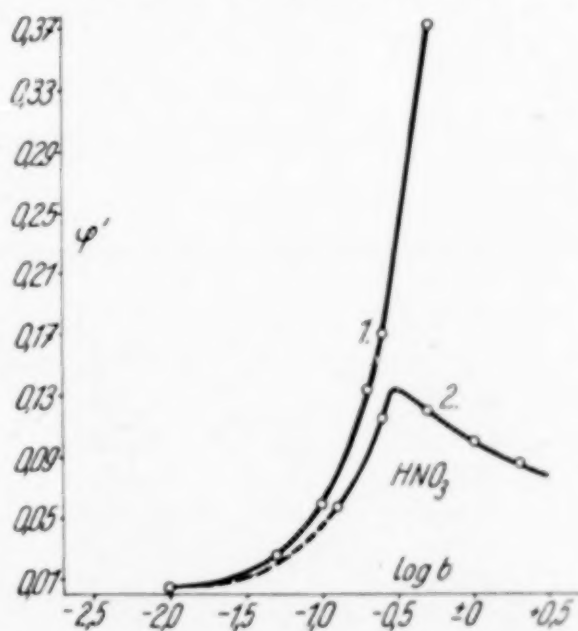


Abb. 4. Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration

wächst. Die Korrosionsverhältnisse werden also durch störende Gasentbindung geändert.

Es ist ganz klar, daß bei einer solchen Versuchsanordnung, wo die an der Oberfläche haftenden Gasbläschen nicht weitergeschleudert werden, die störenden Einflüsse weniger hervortreten. Dies beweisen CENTNERSZWER's Versuche (Tabelle 8 und Abb. 4, Kurve 2).

CENTNERSZWER verfolgte die Korrosionsgeschwindigkeit des Thalliums bei 25° C zwischen 0,125 und 2,0 n-Konzentrationen in Salpetersäurelösung, wobei die Flüssigkeit nicht gerührt wurde, obwohl die aufsteigenden Gasbläschen auch so ein geringes Durchmischen der Diffusionsschicht hervorrufen. Trotzdem ergibt sich der theoretisch erwartete b_{\max} -Wert pünktlich. Die Durchmischungswirkung der aufsteigenden Gasbläschen äußert sich darin, daß hier der Wert φ'_{\max} größer ist (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 7
(HNO₃)

b	x	Aufgelöstes Tl mg/Min.	φ'
0,00992	0,00059	1,11	0,00496
0,04950	0,00314	5,93	0,02650
0,09920	0,00716	13,5	0,06040
0,1982	0,0159	30,0	0,1340
0,2472	0,0204	38,3	0,1710
0,2970	0,0261	49,2	0,2200
0,3947	0,0351	66,2	0,2960
0,4938	0,0445	83,7	0,3740

Tabelle 8
(HNO₃)

b	c_f	φ' CENTNERSZWER	φ' berechnet
0,125	0,201	0,0582	0,063
0,250	0,402	0,116	0,125
0,290	0,431	0,135	0,135
0,500	0,370	0,121	0,116
1,000	0,185	0,101	0,058
2,000	0,092	0,087	0,029

CENTNERSZWER's Versuchsergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Den Zusammenhang zwischen b und φ' stellt Kurve 2 der Abb. 4 dar. Hieraus ist ersichtlich, daß die maximale Korrosionsgeschwindigkeit statt bei der theoretisch erwarteten Konzentration von $b_{\max} = 0,27$ n- bei 0,29 n-Salpetersäure ist. Bei höherer Säure-

konzentration wird die Korrosionsgeschwindigkeit geringer, weil die Löslichkeit des TiNO_3 zurückgedrängt wird.

Die Thalliumnitratkonzentration (c_f) an der Metallgrenzfläche berechneten wir aus der Gleichung (20) (Tabelle 8, Kolumne 2). Bei höheren Säurekonzentrationen als b_{max} wurde die Berechnung auf Grund des Ionenproduktes des Thallonitrates:

$$L = c_{\text{Ti}} \cdot c_{\text{NO}_3^-} = c_f \cdot b = 0,185$$

ausgeführt.

Die in der letzten Reihe der Tabelle 8 aufgeführten $\varphi'_{\text{ber.}}$ -Werte wurden aus den c_f -Werten berechnet.

Diese Versuchsergebnisse bestätigen somit die Richtigkeit der Theorie auch für Salpetersäurelösungen.

In Tabelle 9 sind die b_{max} und die berechneten sowie bestimmten relativen Korrosionsgeschwindigkeitswerte angegeben für alle drei angewandten Säuren.

Tabelle 9

	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃
b_{max} { berechnet	0,00991	0,0158	0,268
gefunden.	0,0105	0,01—0,02	0,290
φ'_{max}	0,00313	0,00255	0,134
Relative Korr.-Geschwindigkeit { ber.	1,10	1,0	min. 28,2
{ gef.	1,23	1,0	52,5

Die durchgeführten Versuche bestätigen, daß URMÁNCZY's Theorie zur Klärung des Korrosionsmechanismus der wasserzersetzenden Metalle auf die von Säuren verursachte Korrosion des Thalliums anwendbar ist. In diesem Maße wurde bisher die Korrosion an keinem einzigen Metalle geklärt. Das Ziel der weiteren Forschungen ist, die Gültigkeit der Theorie auch an anderen wasserzersetzenden Metallen zu prüfen.

Zusammenfassung

Es wurde die Lösungsgeschwindigkeit des Thalliums in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure verschiedener Konzentration bestimmt.

Es wurde bestätigt, daß URMÁNCZY's Theorie den Mechanismus der Korrosion bei wasserzersetzenden Metallen exakt beschreibt.

Es wurde der Einfluß des Rührens auf die Lösungsgeschwindigkeit des Thalliums bestimmt. Die Korrosionsgeschwindigkeit (φ) im Verhältnis zur Umdrehungszahl pro Minute (N) des Rührers kann durch die Gleichung

$$\varphi = A + B \cdot \sqrt{N} + C \sqrt[3]{N}$$

beschrieben werden, worin A , B und C konstante Werte sind.

Budapest, *Institut für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1938.

Über die Darstellung von reinem Terbiumoxyd

VON WILHELM PRANDTL

In einer vorausgehenden Abhandlung über das Absorptionsspektrum des Terbiums¹⁾ habe ich bereits beschrieben, wie bei der Darstellung von Gadolinium einerseits und von Dysprosium andererseits das zwischen diesen beiden Elementen stehende Terbium gesammelt und durch fortgesetzte Fraktionierung des Bromates gereinigt wurde. Es hatte sich dabei ergeben, daß bei der Kristallisation des Bromates noch vorhandenes Gadolinium und Dysprosium sich zwar langsam, aber doch merklich vom Terbium abtrennen lassen, daß diesem aber Reste von Neodym und Samarium äußerst hartnäckig anhaften, welche sich durch Natriumsulfatfällung entfernen lassen. Diese Beobachtungen veranlaßten mich, zur endgültigen Reinigung meiner Terbiumpräparate noch ein anderes Verfahren anzuwenden, und zwar die Kristallisation des Ammoniumdoppeloxalates.

Dieses Trennungungsverfahren wurde von C. AUER VON WELSBACH eingeführt und zur Reindarstellung von Holmium, Erbium und Thulium sowie zur Zerlegung des alten Ytterbiums in das neue Ytterbium (Aldebaranium) und Cassiopium erfolgreich verwendet. Die Löslichkeit des Oxalates in gesättigter Ammoniumoxalatlösung ist bei den Erdelementen mit niedriger Ordnungszahl und bei gewöhnlicher Temperatur äußerst gering, sie wird erst vom Holmium ab merklich und nimmt dann mit steigender Ordnungszahl ebenso wie mit steigender Temperatur stark zu. In viel siedend heißer konzentrierter Ammoniumoxalatlösung ist aber schon das Terbiumoxalat als Komplexsalz so erheblich löslich, daß man es daraus umkristallisieren kann.

Ich habe deshalb die Nitrate oder Chloride meiner gesamten Terbiumfraktionen, beginnend mit den dysprosiumreichsten, in viel siedendheiß gesättigte und schwach ammoniakalische Ammoniumoxalatlösung eingetragen und die Lösung in der Wärme fraktioniert kristallisieren lassen unter Verwendung von Porzellanschalen. Ich

¹⁾ W. PRANDTL, Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937), 267.

ließ dabei die siedendheißen Lösungen nur soweit erkalten, daß reichliche Kristallisation eintrat — sie besteht größtenteils aus Ammoniumoxalat — und goß dann die noch warme Mutterlauge ab. Da beim völligen Erkalten (beim Stehen über Nacht) sich so gut wie alles Erdsalz ausscheidet, also keine merkliche Trennung eintritt, wurden die Kristallisationen tagsüber möglichst ohne Unterbrechung fortgesetzt, d. h. es wurden die Endfraktionen schon wieder abgegossen und neuerdings erhitzt, während die Kopffractionen sich noch abkühlten und kristallisierten, und so fort. Es wurden täglich durchschnittlich 20 Reihen von Kristallisationen zu je 12—13 Fraktionen d. h. im ganzen etwa 250 Kristallisationen ausgeführt. Dabei wanderte das in großem Überschuß vorhandene Ammoniumoxalat in die Kopffractionen unter Mitnahme des vorhandenen Gadoliniums. Wenn die Kopffractionen fast nur noch aus Ammoniumoxalat bestanden, wurden sie weggenommen, gelöst und zur Ausscheidung des in ihnen vorhandenen Erdoxalates mit Salpetersäure versetzt. Das aus mehreren Kopffractionen ausgeschiedene Erdoxalat wurde gesammelt und spektroskopisch geprüft. Obwohl meine der Ammoniumoxalatfraktionierung unterworfenen Terbiumpräparate zur Entfernung von Neodym und Samarium wiederholt mit Natriumsulfat behandelt worden waren und die stärksten Absorptionsstreifen des Neodyms nicht mehr zeigten, traten diese in den Lösungen der gesammelten ersten Kopffractionen doch wieder, allerdings sehr schwach, auf, während im Bogenspektrum Neodym nicht nachzuweisen war. Durch Zusatz von etwas konzentrierter Natriumsulfatlösung und gelindes Erwärmen ließen sich diese letzten Spuren von Neodym leicht und ohne merklichen Verlust an Terbium entfernen.

In dem Maße, als das überschüssige Ammoniumoxalat in die Kopffractionen wanderte, verarmten natürlich die Endfraktionen daran. Es wurde ihnen nach Bedarf jeweils wieder soviel frisches Ammoniumoxalat zugesetzt, daß beim Erhitzen klare Lösung eintrat. Infolge der Verschiebung des Verhältnisses zwischen Ammoniumoxalat und Erdoxalat, trübten sich die mittleren Fraktionen unter Ausscheidung von Erdoxalat. Auf diese Trübung wurde keine Rücksicht genommen; sie setzte sich beim Kristallisieren der Lösung zu Boden und verschwand in den an Ammoniumoxalat reichen Kopffractionen. Die klaren Endlaugen wurden ausgeschieden und durch Versetzen mit Salpetersäure von ihrem Erdgehalt befreit, sobald sich dieser als terbiumarm erwies. Nach der Aussonderung der Hauptmenge des Dysprosiums wurden allmählich die terbium-

reicheren Präparate in die Fraktionierung eingeführt, zuletzt das reinste Terbiumoxyd von der Bromatfraktionierung.

Es wurden im ganzen weit über 500 Reihen von Kristallisationen des Ammoniumdoppeloxalates ausgeführt, bis die Endlaugen ein nur noch wenig Dysprosium enthaltendes Terbiumoxyd lieferten. Die konzentrierte Lösung des in den mittleren und in den Kopffractionen enthaltenen Oxydes in Salpetersäure ließ in 4 cm dicker Schicht die stärkste sichtbare Absorptionsbande des Dysprosiums (bei 4501—4534 Å) nicht mehr erkennen. Die bogenspektroskopische Prüfung, welche von den Herren A. GATTERER und J. JUNKES in der Vatikanischen Sternwarte in Castel Gandolfo vorgenommen wurde, ergab, daß dennoch auch diese Fraktionen alle noch etwas Dysprosium enthielten, dessen Menge mit steigender Löslichkeit der Fraktion zunahm. Die schwerstlöslichen Fraktionen wiesen überdies noch einen kleinen Gehalt an Gadolinium auf, der in den mittleren Fraktionen verschwand. Nach Abtrennung dieser gadoliniumhaltigen Kopffractionen müßte man bei Fortsetzung der Kristallisationen aus den Mittelfractionen ein Terbiumoxyd erhalten, das auch völlig frei von Dysprosium ist. Da aber die Menge des darin enthaltenen Terbiumoxydes schon auf wenige Gramme zusammengeschrumpft war, begnügte ich mich mit dem erreichten, immerhin hohen Reinheitsgrad des Oxydes aus den Mittelfractionen.

Dieses Terbiumoxyd zeigt nach dem Glühen an der Luft die dunkelbraune Farbe des Mangan- oder Bleidioxydes. Bei starkem Glühen im bedeckten Tiegel wird es unter Sauerstoffabgabe farblos und nimmt beim Erkalten in Luft wieder die ursprüngliche Farbe an. Terbiumoxyd, das kleine Mengen von Dysprosium oder Gadolinium enthält, ist bei gewöhnlicher Temperatur etwas dunkler gefärbt als das reinere; in der Hitze ist solches Oxyd schwarz.

Das braune Terbiumoxyd wird von verdünnter Salpeter- oder Salzsäure auch beim Erwärmen nur sehr langsam angegriffen unter Entwicklung von ozonhaltigem Sauerstoff bzw. auch von Chlor, bei der Anwendung von Salzsäure. Es wird von Säuren viel schwerer angegriffen als das schwarze Praseodympraseodymat Pr_6O_{11} . Dies steht im Einklang damit, daß die schwächer basischen Yttererden ganz allgemein von Säuren viel langsamer gelöst werden als die Cererden, weil sie mit Säuren zunächst schwerlösliche basische Salze bilden, die sich weiterhin auch in überschüssiger Säure nur langsam auflösen. Befeuchtet man das braune Terbiumoxyd mit konzentrierter Salpetersäure und wäscht dann mit Wasser aus, so erhält

man braunrotes Terbiumoxydsol, das ähnlich aussieht wie ein Selenol. Am besten löst sich das braune Terbiumoxyd in einem Gemisch von mäßig konzentrierter Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd unter Erwärmen.

Bei der Widerstandsfähigkeit des höheren Terbiumoxyds gegen Säuren liegt es nahe zu versuchen, die in ihm etwa noch vorhandenen Sesquioxyde des Dysprosiums und Gadoliniums mit verdünnter Säure ausziehen. Zahllose in dieser Richtung ausgeführte Versuche zur Reinigung hatten aber kein befriedigendes Ergebnis. Es scheint, daß die in dem dunklen Terbiumoxyd vorhandenen Terbinatate durch Säuren zwar langsam, aber vollständig gelöst werden.

Über die Zusammensetzung des braunen Terbiumoxydes und über die Wertigkeit des Terbioms darin wird in der folgenden Abhandlung berichtet.

München, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. April 1938.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 81.¹⁾**Thoriumphosphide**

VON ERICH FERDINAND STROTZER UND WILHELM BILTZ

Mit röntgenographischen Beiträgen von KARL MEISEL

Mit einer Abbildung im Text

Herr J. H. DE BOER, Eindhoven, hatte die Güte, uns Präparate metallischen Thoriums zur Verfügung zu stellen; hierdurch wurde es uns möglich, das Vereinigungsvermögen von Thorium und Phosphor zu untersuchen, worüber, abgesehen von qualitativen Angaben (BERZELIUS, Lehrbuch 1844 und MOISSAN und MARTINSEN 1905), nichts bekannt war.

Für Vorversuche diente uns ein stark oxydhaltiges Metallpulver, das entweder als solches verwendet oder vorher bei 1000° im Vakuum entgast wurde. Bei dieser thermischen Vorbehandlung entstand außer einer merklichen Gasmenge auch ein wenig Beschlag; das Pulver wurde kohärenter; die Krümel ließen sich mit der Schere schneiden. Die Hauptversuche wurden mit einem Rein-Thorium ausgeführt, das nach dem von VAN ARKEL und DE BOER entwickelten Glühdraht-Verfahren aus Thoriumjodid-Dampf niedergeschlagen war²⁾. Dieses Metall ist duktil und ließ sich durch Hämmern, Walzen und Schneiden so zerkleinern, wie es für die Reaktion mit Phosphor wünschenswert war; für die Herstellung von phosphorärmeren Thoriumphosphid-Präparaten haben wir das Metall gefeilt; die Feilspäne waren unmagnetisch, also eisenfrei.

Zur analytischen Begutachtung des unreinen Thoriummetalls wurde die Probe entweder in Sauerstoff einstellbaren Druckes³⁾ zu Oxyd verbrannt, oder nach VON WARTENBERG⁴⁾ mit Schwefel verbunden oder in 20% iger Salzsäure gelöst und der entwickelte Wasserstoff

¹⁾ Mitteilung 80: W. BILTZ, Siliciumphosphid. Sitzungsber. d. Preuß. Akad. Wiss. 24. 3. 1938.

²⁾ A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Z. anorg. allg. Chem. 148 (1925), 345.

³⁾ Über das Verfahren vgl. bei W. BILTZ, P. EHRLICH u. K. MEISEL, Z. anorg. allg. Chem. 234 (1937), 99.

⁴⁾ H. VON WARTENBERG, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 15 (1909), 866.

gemessen. Hierbei verdiente gegenüber der volumetrischen Methode die der Verbrennung und Wägung des Wasserstoffs als Wasser den Vorzug nach einem Verfahren, wie es W. GEILMANN und FR. W. WRIGGE¹⁾ in den Einzelheiten ausgebildet haben. Magnesium-Kahlbaum, hier nach analysiert, entsprach einem Feingehalte von 99,8% Mg. Das Oxydationsverfahren ist wenig genau, weil die Gewichtszunahme gering ist, das Schwefelungsverfahren kann dem Einwand begegnen, daß der Schwefel manchmal nicht völlig durchreagiert; es wird aber auch, wie wir einmal bei Rein-Thorium beobachteten, u. U. mehr Schwefel (gef. $\text{ThS}_{2,17}$) aufgenommen, als der Formel ThS_2 entspricht. Die Wasserstoffmessung dürfte am genauesten sein, aber sie führt bei dem nicht entgasten Metallpulver zu einem Maximalwert. Hiernach vermögen wir über den Feingehalt des unreinen Thoriumpulvers nichts genaueres auszusagen, als daß er zwischen 84 und 87% bzw. nach dem Entgasen bei 86 bis 88% Th lag. Dieser Reinheitsgrad kommt dem des VON WARTENBERG'schen Thoriums: 88 bis 89% Th sehr nahe.

Das Rein-Thorium bedarf an sich nach der Art der Herstellung einer besonderen Begutachtung kaum, Indessen machten wir an dem hochwertigen Material einige Beobachtungen, die in ihrem Zusammenhange mit Angaben der Literatur eine Mitteilung verdienen. Das Metall löste sich zum allergrößten Teile (97,0%) in 20%iger Salzsäure bei gelindem Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung; aber es verblieb in der Säure suspendiert ein schwarzgrauer Staub, der erst beim Kochen mit konzentrierterer Salzsäure entfärbt wurde, wobei der Rest an Wasserstoff, entsprechend 2,8% Th (d. h. $\Sigma \text{Th} = 99,8\%$), entwich und der Schwebstoff zunächst entfärbt, später gelblich wurde. Damit das aus der starken Salzsäure entweichende HCl-Gas in den Vorlagen und den zur Aufnahme des Wassers bestimmten Chlorcalcium-Röhren nicht störte, wurde ein mit Ätznatronplätzchen beschicktes, mit einer Einschnürung versehenes Rohr und ein Kaliapparat zwischen Entwickler und Auffanggerät geschaltet. Im Leerversuch nach beendeter Analyse betrug die Gewichtszunahme des Chlorcalcium-Röhrchens nur 0,1 mg, d. h. die Vorrichtung arbeitete verläßlich. Auffällig ist das Auftreten des Löserückstandes. Bei einem Versuch, Rein-Thorium mit starker Salzsäure abzurauchen, fand sich ein Rückstand, der zunächst schwarz aussah und später gelb wurde; in der Lösung des Abrauch-Rückstandes waren nur 94,2% des Gesamt-

¹⁾ W. GEILMANN u. FR. W. WRIGGE, Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933), 239.

thorium; der Rückstand, als ThO_2 ausgewertet, entsprach 6,5% Th¹⁾. Derartige gelb werdende Rückstände beobachtete bereits W. v. BOLTON²⁾. Uns schien es zunächst merkwürdig, daß sie auch beim Rein-Thorium auftreten; offenbar handelt es sich um oxydische Anteile bzw. Oxyhalogenide, die einer durch das Thorium bewirkten Wasserzersetzung oder einer Hydrolyse entstammen und die zunächst höchst feinteiliges dunkles Metall einschließen.

Zur Begutachtung des Oxydgehaltes der Proben. In den Röntgenbildern der phosphorärmeren Thoriumphosphid-Präparate traten regelmäßig die Linien des Thoriumoxyds, wenn auch u. U. nur schwach, auf. Wir haben daher der Begutachtung dieses Oxydgehaltes sowohl in den Phosphid-Präparaten und in dem Thorium-Reinmetall, wie auch dem Ausschlusse von Sauerstoff bei der Phosphid-Herstellung bei weitem die meiste Arbeit gewidmet, die in der vorliegenden Untersuchung steckt. Die Duktilität von Rein-Thorium wird, wie schon früher von WARTENBERG³⁾ und ganz neuerdings von ARKEL⁴⁾ erörtert hat, durch einen kleinen Thoriumoxyd-Gehalt nicht oder jedenfalls in viel geringerem Maße beeinträchtigt, als das bei anderen vergleichbaren Metallen der Fall ist. Die Dichte unserer reinen Metallprobe betrug $d_{25/4}$ (pyk.) = 11,65 gegenüber der Röntgendichte $d_R = 11,68$. Aber auch nach diesem Kriterium kann man einen Oxydgehalt nicht bemessen, weil die Dichte des Thoriumoxyds bei $d_R = 10,01$ liegt, also wenig verschieden ist. Röntgenographisch waren bei den zerkleinerten Spänen des Rein-Thoriums und bei dem Thoriummetall-Feilicht, wenn auch ganz schwach, die stärksten ThO_2 -Linien mit Sicherheit nachweisbar. Niedere Thoriumphosphid-Präparate, $\text{ThP}_{0,46}$, $\text{ThP}_{0,66}$ und $\text{ThP}_{0,74}$, bei deren Herstellung Luft aufs peinlichste ausgeschlossen war und deren Thorium- und Phosphorgehalte sich analytisch zu 99,90 bis 100,02% ergänzten, zeigten röntgenographisch einen geringen bzw. sehr geringen Thoriumoxyd-Gehalt an. Hiernach erwarteten wir einen starken röntgenographischen Effekt, als wir Mischungen röntgenographisch reinen Thoriumphosphids

¹⁾ Beim Lösen und Abrauchen von Rein-Thorium mit Brom-Salpetersäure hinterblieb ein gelblicher bis schwarzgrauer Rückstand, der durch Zentrifugieren abgetrennt und dann getrocknet wurde; er verglühte beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung zu einem weißen Stoff. Trocknete man den Rückstand nur, so führte die Analyse unter der Annahme, der Rückstand sei ThO_2 , zu 3% über 100.

²⁾ W. v. BOLTON, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 14 (1908), 768.

³⁾ H. von WARTENBERG, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 15 (1909), 868.

⁴⁾ A. E. VAN ARKEL, Réunion Internat. de Chimie., Angew. Chem. 51 (1938), 133.

Th_3P_4 mit 3—6% ThO_2 röntgenographisch prüften; die ThO_2 -Linien waren vorhanden, aber keineswegs besonders stark. Beim Thoriummetall und den niederen Phosphiden schien also ein Widerspruch zwischen der chemischen Analyse bzw. der Herstellungsart der Präparate und dem Röntgenbefund vorzuliegen: Die ersteren ließen nur verschwindende Oxydmengen zu, der letztere wies regelmäßig einen Oxydgehalt nach. Indessen erklärt sich das Mißverhältnis unter dem folgenden Gesichtspunkt: Thoriumoxyd absorbiert Röntgenstrahlen sehr stark; ist oberflächlich ein Präparat oxydiert, so wird röntgenographisch dieses Oberflächenoxyd viel stärker zur Wirkung gelangen, als ein darunter liegendes oxydfreies Rein-Präparat; das Röntgenbild gibt dann eine ganz unrichtige Vorstellung vom Gesamt mengenverhältnis Oxyd:Reinpräparat. Im Falle des zerkleinerten Reinmetalls täuscht die röntgenographisch erfaßte Oxydhaut der Oberfläche einen prozentisch viel zu hohen Oxydgehalt vor; im Falle der niederen Phosphid-Präparate handelt es sich offenbar um Oberflächenoxyd, das z. T. aus dem Thoriummetall, z. T. von der Herstellung stammt, aber im Vergleich zur Gesamtmenge des Präparates nicht belangreich war. Die Th_3P_4 -Präparate ließen sich auch röntgenographisch rein erhalten; hier ist, wie es scheint, keine oxydierte Oberfläche konserviert bzw. ausgebildet und der analytisch unerhebliche Oxydanteil kommt auch im Röntgenbild nicht zur Erscheinung. Thorium vermag nach BURGERS und VAN LIEMPT¹⁾ mit Thoriumoxyd sehr innige Mischungen einzugehen, vermutlich feste Lösungen; das erklärt die schon von anderen beobachtete und, wie erwähnt, auch uns bei der chemischen Analyse hochwertigen Thoriums auffällige und zunächst störende Erscheinung des Auftretens dunkler, metallhaltiger Rückstände beim Lösen von Reinpräparaten.

Das Thoriumphosphid Th_3P_4

Bei den Orientierungsversuchen brachte man ein Degussa-Tonerde-Schiffchen mit 0,5—1,5 g pulverigen bzw. entgasten Roh-Thoriums in die eine Seite eines Supremax-Glasrohres, in die andere ein Schiffchen mit 0,2—0,6 g reinen roten Phosphors; das Atomverhältnis Th:P war etwa 1:3. Erhitzte man das evakuierte und verschlossene Rohr 8—20 Stunden an der Thoriumseite auf 650 bis 700°, an der Phosphorseite auf 450°, so reagierte das heiße Metall mit dem unter mehr als Atmosphärendruck einwirkenden Phosphordampf. Wir haben uns im Laboratorium daran gewöhnt,

¹⁾ W. G. BURGERS u. J. A. M. VAN LIEMPT, Z. anorg. allg. Chem. **193** (1930), 154.

diese Versuchseinrichtung als „Versuch nach FARADAY“ zu bezeichnen in Erinnerung an seine Chlorverflüssigung innerhalb eines verschieden temperierten Rohres. Das Verfahren hat sich bei uns seit Jahren vielfach bewährt; es gestattet, ein reaktionsträges Metall auf hohe Temperatur zu bringen und einen gasförmigen Reaktionspartner unter Überdruck einwirken zu lassen, ohne daß dieser selbst eine höhere Temperatur bzw. einen höheren Druck erreichen kann, als das Gefäß aushält. Nach erfolgter Einwirkung wurde die Thoriumseite auf 450° , die Phosphorseite auf 70° bzw. Raumtemperatur gebracht, wobei nicht in Reaktion getretener Phosphor an der kälteren Stelle gesammelt wurde. Durch Abtrennen dieses Rohrteiles unter Kohlensäure-Atmosphäre und Wägung erfuhr man jenen Anteil und damit aus der Differenz gegenüber der Phosphor-Einwaage die mit dem Thorium verbundene Menge. Die Versuchsergebnisse finden sich in Tabelle 1. Ebenda sind auch Analysen des phosphorierten Thoriums angegeben.

Tabelle 1
Orientierungsversuche zur Phosphorierung von Roh-Thorium

Nr.	Einwaage Th in g	Feingehalt an Th in %	Aufgenommen P in g	ThP _n n	Analyse in %	ThP _n n (laut Analyse)
1	0,501	84—87	0,077	1,37—1,32	72,6 Th	} 1,30
2	0,502	84—87	0,076	1,35—1,30	12,6 P	
3	1,501	84—87	0,229	1,36—1,31	14,9 Rückstand	
4	1,281	86—88 Th entgast	0,200	1,36—1,33	75,3 Th 13,5 P	} 1,34

Zur Analyse ließ man in einem mit Schliffstopfen geschlossenen Erlenmeyer-Kolben die Dämpfe von Brom- und Bromwasser auf die Probe einwirken, die sich innerhalb des Kolbens in einem Sonderröhrchen befand. Der Aufschluß wurde durch Zugabe von Salpetersäure und Vermischen der Probe mit der Lösung beendet. Im Filtrate des Ungelösten wurde Thorium als Oxalat nach E. BENZ¹⁾ gefällt und im Filtrate vom Thoriumoxalat nach Zerstörung der Oxalsäure durch Abrauchen mit Salpetersäure der Phosphor nach WOY.

Aus dem Verhältnisse des aufgenommenen Phosphors zu dem eingebrachten Thoriummetall ergibt sich innerhalb der Lizenzen, die die Unsicherheit der Kenntnis des Feingehaltes mit sich bringt, daß die Formel des Thoriumphosphids $\text{ThP}_{1,33}$ bzw. Th_3P_4 ist; ebendies bestätigen die Analysen.

Bei den endgültigen Versuchen ging man mit 0,5—1 g zerkleinerten Rein-Thoriums genau so vor, wie beschrieben; nur

¹⁾ E. BENZ, Z. angew. Chem. 15 (1902), 295.

steigerte man wegen der Resistenz des dichten, bearbeiteten Reinformetalls die Thoriumtemperatur auf 930—950° und die Reaktionszeit auf 60 Stunden. Als Behälter für das Metall diente ein Rohrtiegel aus K-Masse oder Degussa-Tonerde, als Material für das Rohr Quarz. Die Begutachtung der Zusammensetzung der Präparate durch Synthese und Analyse gibt den Beweis für die Formel Th_3P_4 (Tabelle 2). Thoriumphosphid ist somit zusammengesetzt, wie es die Salzvalenzzahlen der Elemente erwarten lassen.

Tabelle 2
Phosphorierung von Rein-Thorium

Nr.	Einwaage Th in g	Aufgenommen P in g	ThP_n n	Analyse in %	ThP_n n (laut Analyse)
1	0,5013	0,0887	1,32	82,1 Th ¹⁾ 14,5 P ¹⁾	1,32
2	1,0229	0,1821	1,33	—	—
3	1,0068	0,1730	1,29	83,35 Th ²⁾ 14,83 P ²⁾ 1,0 Quarz ³⁾	1,33

Zur Analyse des Rein-Thoriumphosphids benutzte man entweder das Bromverfahren oder einen Gang ähnlich dem, den GEWECKE⁴⁾ für das Zirkoniumphosphid ausgearbeitet hat und der sich hier auch für die recht subtile Analyse der niederen Phosphide bewährte. Ein Platintiegel wird mit einer Schicht aus dem Schmelzflusse erstarrter Soda ausgekleidet; darin werden etwa 0,3 g Einwaage, mit 3 g Soda und 1 g Salpeter innigst verrieben, 1 Stunde zum Sintern und etwa 2 Stunden zum Schmelzen erhitzt. Man läßt den Schmelzkuchen ohne zu erwärmen in Wasser zerfallen, wäscht den teils grob-, teils feinteiligen Rückstand mit 1% iger KNO_3 -Lösung und erhält nach dem Verglühen ein gelbliches Oxyd. Das Oxyd wird mit 4 g Kaliumbifluorid aufgeschlossen, vorsichtig, weil hier leicht Verluste durch Verspritzen entstehen, der Schmelzkuchen wird mit Wasser befeuchtet, mit etwa 4 cm³ konz. Schwefelsäure erwärmt und abgeraucht. In der klaren, durch Erwärmen mit stark salzsäurehaltigem Wasser erhaltenen Lösung des Abrauch-Rückstandes wird die Säure durch Ammoniak abgestumpft und etwas Platin durch Schwefelwasserstoff entfernt. Man wäscht das Platinsulfid mit verdünnter Kochsalzlösung, entfernt aus dem Filtrat den Schwefelwasserstoff und neutralisiert mit Ammoniak. Auf je 100 cm³ der Lösung werden 4 cm³ konz. Salzsäure hinzugesetzt und nun wird die Fällung in siedender Lösung mit 10% iger Oxalsäurelösung ausgeführt. Man läßt das Thoriumoxalat 18—24 Stunden absitzen und filtriert es durch ein dichtes Filter. Die Waschflüssigkeit besteht aus 100 cm³ Wasser, 4 cm³ Salzsäure und 2,5 g Oxalsäure. In der sodahaltigen Lösung des ersten Aufschlusses wird

¹⁾ Nach der Brom-Methode.

²⁾ Nach GEWECKE.

³⁾ Mit Bromoform abgetrennt.

⁴⁾ J. GEWECKE, Liebigs Ann. Chem. 361 (1908), 87.

die Phosphorsäure nach Woy ermittelt. Dazu wird die Lösung zunächst mit Salpetersäure neutralisiert und eingeeengt; hierbei tritt oft eine hauchfeine Trübung auf, deren Gewicht vernachlässigt werden kann; hätte man den Schmelzkuchen des Aufschlusses mit heißem Wasser behandelt, so würden sich an dieser Stelle nennenswerte Mengen Thoriums ausscheiden, die in die heiße Sodalösung verschleppt wären.

Beim Öffnen von Reaktionsröhren aus Quarz läßt sich selten vermeiden, daß einige Quarzsplinter in das Reaktionsgut gelangen. Man kann dann hier, wie oft, das Präparat durch Schütteln mit Bromoform, Zentrifugieren und Abschlämmen von Quarz befreien.

Thoriumphosphid Th_3P_4 erscheint unter dem Mikroskop reingrau, matt metallisch. Bei makroskopischer Betrachtung hat man bisweilen den Eindruck, die graue, halbmetallische Masse zeige einen Stich ins Rötliche, etwa wie Wismut. Die Dichte des Stoffes, unter Petroleum gemessen (Tabelle 2, Präparat 2), liegt bei $d_{25/4} = 8,44$. Das Phosphid ist spröde; es läßt sich bei der Herstellung von etwa nicht in Reaktion getretenem Thoriummetall abreiben. An der Luft läßt es sich, z. B. bei der Herstellung der Proben für die Röntgenaufnahmen, handhaben, ohne Zersetzung zu erfahren; kaltes Wasser ist ohne Einwirkung. In Salzsäure wird das Phosphid, je nach Temperatur und Konzentration der Säure, mehr oder weniger lebhaft unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff angegriffen. Ähnlich wirkt verdünnte Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure; die konzentrierten Säuren wirken oxydierend. In all jenen Fällen hinterbleibt ein grauweißer Rückstand, bei konzentrierter Schwefelsäure milchig verteilt. Ammoniak oder Natronlauge ist ohne Einwirkung.

Die Kristallgitterstruktur von Th_3P_4 ließ sich vollständig aufklären (K. MEISEL); die Thoriumpartikel bestimmen ein kubisch raumzentriertes Gitter; 4 Phosphorpartikel umgeben eine Thoriumpartikel in der Symmetrie eines einseitig gedehnten Tetraeders; die Röntgendichte ist 8,59. Hierüber wird K. MEISEL alsbald Näheres mitteilen.

Zur Frage der Aufphosphorung des Th_3P_4 zu einem höheren Phosphid wurden folgende Mischungen in allseitig erhitzten Quarzröhrchen auf die nachstehenden Temperaturen gebracht:

Einwaage (abgerundete Werte) $\text{ThP}_{1,33}$ in g	$\text{Th}_{1,33} : \text{P}$	Erhitzungstemp. in °	Erhitzungszeit Stunden
0,5	1 : 4,4	820	48
0,3	1 : 38	700	50

Die Einwaagen an freiem Phosphor bzw. an Phosphid wurden in beiden Versuchen bis auf Bruchteile eines Prozentes wiedergefunden; das Präparat hatte also keinen weiteren Phosphor aufgenommen, obwohl der Phosphordampfdruck im zweiten Falle 50 Atmosphären sicherlich sehr weit überschritten hatte. Das Phosphid Th_3P_4 ist somit die zur Zeit bekannte phosphorreichste Verbindung des Thoriums. Der Vergleich mit den höchsten Grenzphosphiden der Homologen der vierten Gruppe gibt das folgende eigenartige Bild:

SiP	TiP	ZrP_2	Th_3P_4
nichtmetallisch	halbmetallisch	halbmetallisch	Salzvalenzzahlen

Die thermische Beständigkeit des Th_3P_4 ist groß. Im Vakuum einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe 3 Stunden auf 1100° erhitzt, verloren 100 mg des Präparates 4 (Tabelle 1) nur 2% an Gewicht (Formel „ $\text{ThP}_{1,17}$ “); als man 200 mg desselben Präparates 1 Stunde lang in strömendem Wasserstoff auf 900° erhitzt hielt, ergab sich ein Gewichtsverlust von 0,9% (Formel „ $\text{ThP}_{1,26}$ “). Diese kleinen Gewichtseinbußen können wohl zum Teil auf Nebenreaktionen (Einwirkung dem Präparate adhärrierender Luft und Feuchtigkeit) zurückgeführt werden. Die Versuche hatten nur den Zweck zu zeigen, ob ein systematischer Abbau des Th_3P_4 im Phosphor-Tensi-eudiometer Aussicht auf Erfolg hat; das ist, wie man sieht, nicht der Fall. Über den röntgenographischen Befund an den erhaltenen Präparaten vgl. den nächsten Abschnitt.

Die Thoriumsubphosphid-Phase

Das ständige Auftreten von Thoriumoxyd-Linien in unseren Präparaten veranlaßte uns, einige Präzisionsversuche mit nicht allzu kleinen Einwaagen an reinstem Thoriummetall anzustellen. Als



Abb. 1

Reaktionsgefäß diente ein Rohrtiegel aus Degussa-Tonerde oder (in den meisten Fällen) ein solcher aus K-Masse. Der Rohrtiegel befand sich zunächst ohne Beschickung (vgl. Abbildung) in einem Rohr aus einwandfreiem, klar verblasenem Quarz (A); gegenüber bzw. in der Rohrtiegel-Mündung befand sich, wie die Skizze es zeigt, in das Rohr A eingeschmolzen ein engeres Quarzeinfüllrohr, das in ein

weiteres Quarzrohr *B* übergang; in diesem lag ein Quarzkölbchen mit der Beschickung. *B* war mit einem durch Picein gedichteten Stopfen verschlossen und stand mit einer Vakuum- und Argon-Leitung in Verbindung. Man glühte zur Entfernung aller Gasreste zunächst *A* im Hockvakuum 1 Stunde lang aus, während *B* kalt blieb, ließ *A* erkalten und füllte das Gerät mit trockenem Argon; durch Senkrechtstellen des Rohres fiel die Beschickung in den Reaktions-Rohrtiegel; man evakuierte und schmolz bei *C* ab. Über den Gang der Versuche unterrichtet Tabelle 3. Die Analysen

Tabelle 3
Präzisionsversuche
zur Herstellung der Thoriumsubphosphid-Phase

Nr.	Einwaage mg		Temp. u. Zeit des Erhitzens	ThP _n lt. Einwaage n	Analyse %	ThP _n lt. Analyse n	Röntgenbefund
	Th	P					
1	500,27	33,57	950°; 84 St.	0,5	—	—	Subphosphid + wenig ThO ₂
2	703,5	47,10	850°; 120 St.	0,5	94,22 Th; 5,80 P	0,461	Subphosphid + sehr wenig ThO ₂
3	266,1	26,72	850°; 120 St.	0,75	90,87 Th; 9,03 P	0,744	Subphosphid + wenig ThO ₂

wurden nach Abtrennen von Quarzsplittern durch Bromoform mit dem GEWECKE-Verfahren vorgenommen und führten auf 100,02 bzw. 99,90 %; die hierdurch bestimmten Phosphor-Atomzahlen sind erwartungsgemäß etwas kleiner, als nach der Einwaage berechnet. Die Röntgenaufnahmen zeigten einen Gehalt an Thoriumoxyd an, aber dessen Mengenanteil erscheint, wie S. 72 auseinandergesetzt, übertrieben hoch; es liegen im analytischen Sinne zweifellos einwandfreie Präparate vor. Äußerlich unterscheiden sich die Präparate von Th₃P₄ ohne weiteres: Sie sind blauschwarz; unter dem Mikroskop läßt sich der dunkel-schieferblaue Glanz besonders schön erkennen. Röntgenographisch zeigt die Subphosphid-Phase ein kubisch flächenzentriertes Gitter, das verschieden ist vom Th₃P₄-Gitter, aber nach Abstand und Intensität der Linien auch verschieden von dem des metallischen Thoriums (K. MEISEL).

Die Subphosphid-Röntgenlinien fanden sich in fast allen unserer Präparate, die weniger Phosphor enthalten, als Th₃P₄. Einige Beispiele sind in Tabelle 4 gegeben. Die Beschickung wurde nur bei Versuch 7 in Quarz erhitzt, sonst in

Tabelle 4

Versuche zur Orientierung über die Grenzen der Subphosphid-Phase. Einwaage 50—140 mg Th. Erhitzung etwa 2 Tage bei 1000—1100°

Nr.	ThP _n n	Tiegelmaterial	Farbe	Röntgenbefund
1	0,3	Degussa-ThO ₂	schwarz	Subphosphid; viel ThO ₂ ; kein Th-Metall ¹⁾
2	0,4	Degussa-ThO ₂	schwarz	Subphosphid; viel ThO ₂
3	0,4	Degussa-Tonerde	schwarz	Subphosphid; wenig ThO ₂
4	0,6	Degussa-ThO ₂	dunkelgrau	Subphosphid; viel ThO ₂
5	0,7	Degussa-Tonerde	schwarz	Th ₃ P ₄ ; Subphosphid; wenig ThO ₂
6	0,8	Degussa-ThO ₂	grau	Th ₃ P ₄ ; Subphosphid; viel ThO ₂
7	1,0 ²⁾	Quarz	grau	Th ₃ P ₄ ; Subphosphid

Degussa-Tiegeln, die in evakuierten Quarzröhren standen. Für eine größere Versuchsreihe haben wir Degussa-Tiegel aus Thoriumoxyd benutzt³⁾; nachdem wir uns von dem Aufnahmevermögen des Thoriummetalls für Thoriumoxyd überzeugt hatten, konnten wir uns nicht wundern, daß diese Proben die Thoriumoxyd-Linien besonders deutlich zeigten. Das beeinträchtigt aber, wie wir sahen, die sonstige Beurteilung der Präparate nicht. Bemerkenswert ist, daß das phosphorärmste Präparat ThP_{0,3} nicht die Linien des metallischen Thoriums zeigte. Dies ist somit die bisher experimentell erfaßte untere Grenze der Subphosphid-Phase. Die schön blauschwarze Farbe unserer besten Subphosphid-Präparate (Tabelle 3) trat hier nicht voll zutage; im allgemeinen sahen die Proben schwarz aus; enthielten sie neben Subphosphid auch Th₃P₄, so erschienen sie mehr oder minder grau.

Eine obere Grenze der Subphosphid-Phase vermögen wir hiernach zunächst nicht anzugeben. In dem Konzentrationsbereiche $n > 0,6$ traten mehr oder minder vorherrschend Subphosphid und Th₃P₄ nebeneinander auf. Beispielsweise fand sich in einem Präzisionsversuch (Th 91,90%; P 8,07%) bei $n = 0,66$ überwiegend die Subphosphid-Phase neben etwas Th₃P₄. In einem anderen Präzisionsversuch (Th 89,48%; P 10,41%) zeigte die Analyse eines größeren Anteiles: $n = 0,871$;

¹⁾ Die Probe war nach der ersten Erhitzung verrieben und nochmals 55 Stunden bei 1000° getempert worden.

²⁾ Aus Th-Pulver unrein.

³⁾ Diese Wahl erfolgte in Verkennung der wirklichen Verhältnisse; nachdem es unmöglich gewesen war, Röntgenbilder ohne ThO₂-Linien zu erhalten, glaubten wir an eine Reduktion des keramischen Gefäßmaterials durch metallisches Thorium und hofften, eine solche am ehesten durch Verwendung von Thoriumoxyd selbst als Tiegelmaterial ausschließen zu können.

das Röntgenbild eines anderen feineren Teiles nur Th_3P_4 -Linien. Sehr kennzeichnend verlief ein Präzisionsversuch, bei dem die auf $\text{ThP}_{1,0}$ eingestellte Beschickung dadurch schnell zur Reaktion kam, daß man das Quarzrohr in einen bereits angeheizten Ofen einführte. Das Reaktionsgut bestand aus einem pulverigen Anteil von der Formel „ $\text{ThP}_{1,43}$ “ (Röntgenbild entsprechend Th_3P_4) und schwer zu zerkleinernden, zusammengeschweißt erscheinenden Klümpchen, die im Röntgenbild Linien metallischen Thoriums erkennen ließen. Offenbar hatte hier die Hauptmenge des Phosphors die höchste Verbindung geliefert, während ein Teil des Thoriums verdichtet und nicht in Reaktion getreten war. Hier lag offensichtlich ein irreparables Ungleichgewicht vor. Als Oberflächenreaktion betrachten wir die geringe Entphosphorung, die bei den am Schlusse des vorigen Kapitels erwähnten Versuchen über die thermische Beständigkeit des Th_3P_4 aufgetreten war. Das Präparat „ $\text{ThP}_{1,26}$ “ zeigte Andeutung von Subphosphid-Linien; „ $\text{ThP}_{1,17}$ “ zeigte sie deutlich; auch hier dürfte die röntgenographisch besonders wirksame Oberfläche mehr von dem fraglichen Stoff vortäuschen, als im Gesamtdurchschnitt vorhanden ist. Hier wirkte auf den Ausfall des Röntgenbildes ein oberflächlicher Phosphorentzug, in anderen Fällen bestimmte eine oberflächliche Phosphorierung den Ausfall des Röntgenbildes. Hiernach ist es verständlich, daß man auf diesem Wege nicht zu einer Bestimmung der oberen Grenze der Subphosphid-Phase gelangen kann; aber man erhält eine obere Grenzbestimmung bei einer Erörterung der Kristallstruktur der Subphosphid-Phase. Das Thoriumphosphid Th_3P_4 besitzt, wie insbesondere die Versuche, es abzubauen zeigen, offenbar keine Fähigkeit, von der Subphosphid-Phase etwas in seinen Gitterverband aufzunehmen.

Die chemische Reaktionsfähigkeit der Subphosphid-Phase, geprüft an Präparat 1 (Tabelle 3), erwies sich als nicht sehr verschieden von der des Th_3P_4 . Nur war die Farbe der verbleibenden Rückstände im allgemeinen wesentlich dunkler; sie enthielten also wohl einen minder hoch oxydierten Anteil, als die Zersetzungsprodukte von Th_3P_4 , wie dies ja nach der Zusammensetzung der Subphosphid-Phase verständlich ist. Warme Natronlauge färbte sich in Berührung mit Subphosphid gelblich und gab zur Entstehung einer grünlich-grauen, feinflockigen Fällung Anlaß.

In Tabelle 5 sind die Dichten und Molekularvolumina einiger Phosphid-Präparate zusammengestellt. Die subtraktiv ermittelten Phosphor-Inkrementen zeigen einen ungewöhnlichen Gang: Mit

Tabelle 5
Dichten und Molvolumina

	$d_{25/4}$	Molvol.	P-Inkrement ber. mit Th = 19,9
Rein-Thorium	11,65	19,93	—
ThP _{1,333} Tab. 2, Nr. 2 . . .	8,44	32,4	9,38
ThP _{0,871}	8,82	29,4	10,9
ThP _{0,744} Tab. 3, Nr. 3 . . .	9,04	28,2	11,2
ThP _{0,461} Tab. 3, Nr. 2 . . .	9,84	25,0	11,1

abnehmendem Phosphorgehalte von 9,4 bis über 11, d. h. bis über den Normalwert 10 ansteigend. Im allgemeinen beobachtet man eine Kontraktion phosphorärmerer Präparate, ein Absinken der Inkremente, z. B. in den vor kurzem untersuchten Systemen Mn/P und Ni/P. Die scheinbare Weiträumigkeit der Thoriumsubphosphid-Phase würde im Einklang stehen mit einer Auffassung, die sie als Subtraktionsmischkristall beschreibt. Über diese Möglichkeit wird K. MEISEL des weiteren berichten.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1938.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 82.¹⁾

Über das System Tantal/Schwefel

Von WILHELM BILTZ und ADOLF KÖCHER^{2, 3)}

Mit 4 Abbildungen im Text

I. Die höheren Tantalsulfide

Das, wie hier üblich, aufgenommene tensionsanalytische Zustandsdiagramm ist in Abb. 1 wiedergegeben; die dazu gehörenden Zahlenangaben finden sich in Tabelle 1, die röntgenographischen Belege in Tabelle 2 und z. T. in Abb. 2 (S. 83).

Wie man sieht, besteht unter den tensionsanalytisch faß-

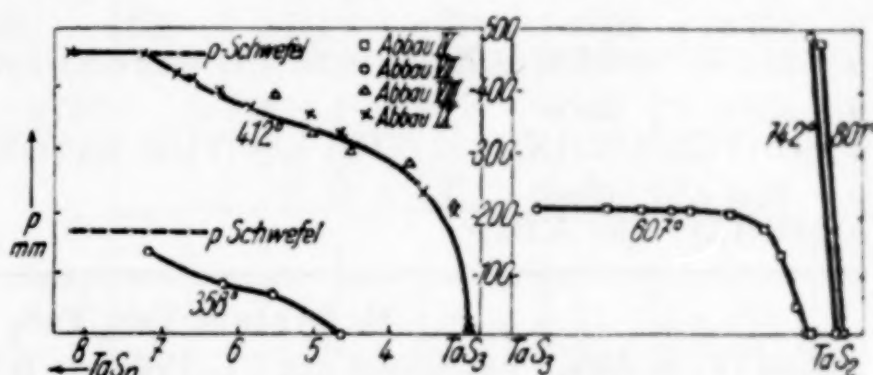


Abb. 1. Tensionsanalyse zum System Ta/S

baren schwefelreichen Tantalsulfiden ein Tantaltrisulfid und ein Tantaldisulfid. Bisher war lediglich das Tantaldisulfid als gesicherte Verbindung durch eine Untersuchung von HEINRICH BILTZ und CARL KIRCHER⁴⁾ bekannt geworden; die Autoren stellten dieses Disulfid aus Tantalpentoxyd in einem Schwefelkohlenstoff-beladenen Schwefelwasserstoffstrom bei Temperaturen zwischen 960° und 1300° her. Tensions-

¹⁾ Beitrag 81: E. F. STROTZER u. W. BILTZ mit röntgenographischen Beiträgen von K. MEISEL, Thoriumphosphide, vgl. vorstehende Abhandlung, S. 69.

²⁾ Vorläufige Mitteilungen über das Thema finden sich in der Diplomarbeit von A. KÖCHER, Hannover 1935.

³⁾ D 89.

⁴⁾ H. BILTZ u. C. KIRCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910), 1636. Für die hohe Genauigkeit dieser präparativen und analytischen Arbeit ist u. a. ein Nebenergebnis charakteristisch, daß man nämlich danach das damals gültige Atomgewicht des Tantals 183 hätte korrigieren können. Denn die Verfasser bemerken bei der Benutzung dieses Atomgewichtes zur Auswertung ihrer Arbeit, „daß in den besten Analysen die Abweichung der Summe von 100% geringer wird, wenn das von HINRICHSSEN u. SAHLBOM vorgeschlagene Atomgewicht 181 verwendet wird“. HÖNIGSCHMID u. SCHLEE fanden 1935 den bei Abrundung damit identischen Wert 180,88.

Tabelle 1
Tensionsanalyse zum System: Schwefel/ TaS_3 / TaS_2
 n Atomzahl S; p mm

A. System S/ TaS_3		
Abbau VII, in Abb. 1 bezeichnet mit \odot .	Präparat B 15, $\text{TaS}_{7,4}$.	Einwaage etwa 1,4 g.
Abbau VIII, in Abb. 1 bezeichnet mit \triangle .	Präparat B 15, $\text{TaS}_{7,4}$.	Einwaage etwa 0,46 g.
Abbau IX, in Abb. 1 bezeichnet mit \times .	Präparat B 16, $\text{TaS}_{9,2}$.	Einwaage etwa 2,1 g.

$t = 358^\circ$

p	136 <i>u</i>	83 <i>o</i>	65 <i>o</i>	~ 0
n (VII)	7,17	6,18	5,53	4,64

$t = 412^\circ$

p	467 <i>u</i>	458 <i>u</i>	426 <i>u</i>	417 <i>u</i>	400 <i>o</i>	368 <i>o</i>	399 <i>o</i>	360 <i>o</i>
n	8,20 (IX)	7,28 (IX)	6,82 (IX)	6,58 (IX)	6,22 (IX)	5,82 (IX)	5,50 (VIII)	5,08 (IX)
p	328 <i>u</i>	332 <i>u</i>	295 <i>u</i>	278 <i>u</i>	237 <i>u</i>	202 <i>u</i>	209 <i>o</i>	
n	5,08 (VIII)	4,67 (IX)	4,52 (VIII)	3,84 (VIII)	3,55 (IX)	3,15 (IX)	3,14 (VIII)	
p	20 <i>u</i>	10 <i>u</i>						
n	2,98 (IX)	2,98 (VIII)						

B. System TaS_3 / TaS_2

Abbau IV, in Abb. 1 bezeichnet mit \square . Präparat B 11, $\text{TaS}_{2,83}$. Einwaage etwa 1 g. Abbau VII vgl. unter A.

$t = 607^\circ$

p_u	209	211	206	205	206	199	(83)
n	2,97 (VII)	2,74 (IV)	2,62 (IV)	2,53 (VII)	2,46 (IV)	2,34 (IV)	2,26 (VII)
p_u	176	130	44	~ 0	~ 0		
n	2,22 (IV)	2,17 (IV)	2,12 (IV)	2,09 (VII)	2,08 (IV)		

$t = 742^\circ$

p_u	488	~ 0
n (VII)	2,08	1,99

$t = 801^\circ$

p_u	476	~ 0
n (IV)	2,02	1,97

analytisch ist das Tantaltrisulfid dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefeldampfdrucke längs der 412° -Isothermen bei der Konzentration $n = 2,98$ sehr klein werden. Zwischen die Verbindung TaS_3 und reinen Schwefel ist ein breites Lösungsgebiet, TaS_3/S , gelagert, innerhalb dessen feste Lösungen von Schwefel in TaS_3 und TaS_3 -haltige Schwefelschmelzen anzunehmen sind. Die Einstellzeiten betragen in diesem Lösungsgebiete etwa einen Tag, waren also verhältnismäßig lang; die Umkehrbarkeit der Entschwefelung war gewahrt; denn die Drucke konnten von oben, wie von unten erreicht werden (vgl. Tabelle 1). Die Schmelze reinen Schwefels, an ihrem Dampfdrucke zu erkennen, tritt erst bei einem Schwefelgehalte $n > 7$ Atome

auf; bei 358° liegen, soweit das Kurvenstück erkennen läßt, die Verhältnisse ähnlich. Man könnte das Konzentrationsgebiet zwischen $n = 3$ bis 7 durch thermische Analyse absuchen; doch ist dabei schwerlich mit dem Auftreten einer neuen Verbindung zu rechnen; denn das Röntgenbild von $TaS_{7,4}$ zeigte lediglich die TaS_3 -Linien und zwar ohne ersichtliche Verlagerung. In dem Gebiete TaS_3/TaS_2 tritt uns bei 607° zunächst ein Zweiphasen-System entgegen; der Verlauf der Isothermen ist nahezu horizontal. Indessen vermag, wie der bei etwa 2,2 bis 2,3 Atomen Schwefel einsetzende Abfall zeigt, das Tantaldisulfid etwas Schwefel zu lösen. Auf das Bestehen von Tantaldisulfid/Schwefel-Lösungen bei höheren Temperaturen wird noch ausführlicher

zurückzukommen sein; ebenso auf die Tatsache, daß bei 607° im TaS_3/TaS_2 -Gebiet die Drucke nur von unten einzustellen waren; es war selbst in drei Tagen unmöglich, auch nur eine Annäherung an den ursprünglichen Druck von 207 mm zu er-

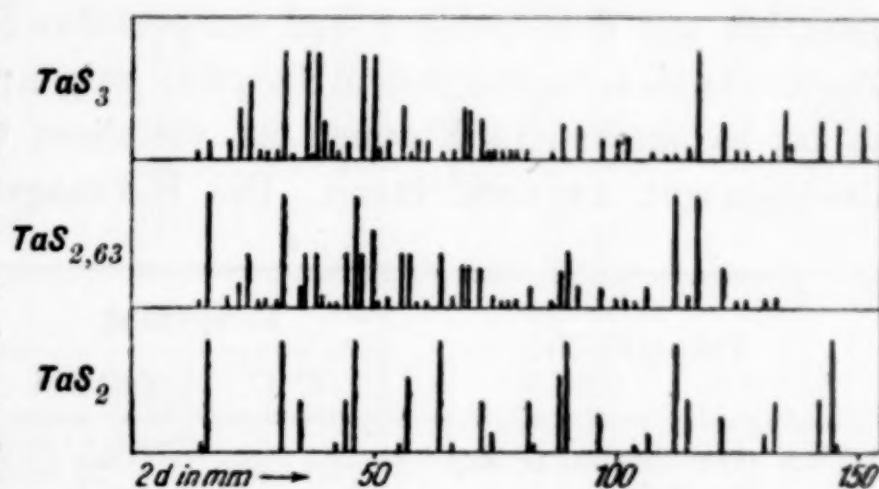


Abb. 2. Debyeogramme höherer Tantalsulfide

halten, wenn durch vorübergehende Temperatursteigerung auf 627° oder 646° der Druck erhöht worden war. Von unten erfolgten dagegen die Einstellungen geschwind in drei Stunden und durchaus reproduzierbar. Unmittelbar über und unter der theoretischen Zusammensetzung TaS_2 beobachtete man bei 742° und 801° zwei Druckabfälle, wie sie für derartige Grenzlagen charakteristisch sind. Nach der

Tabelle 2

Röntgenbilder zum System S/ TaS_3 / TaS_2

Formel TaS_n n	Präparat	Röntgenbefund
7,4	B 15	nur TaS_3 -Linien, Intensität gering
2,98	Rückstand v. Abbau VIII	TaS_3 -Bild
2,98	Rückstand v. Abbau IX	TaS_3 -Bild
2,83	B 11	TaS_3 - und TaS_2 -Linien
2,63	B 12	TaS_3 - und TaS_2 -Linien, beide deutlich und gleich stark
2,0	synthetisch aus Ta-Blech übereinstimmend mit Präp. aus Ta-Pulver	TaS_2 -Bild; Richtungseffekte

Tensionsanalyse besteht zwischen TaS_2 und TaS_3 keine weitere Verbindung, etwa „ Ta_2S_5 “. Das gleiche besagen die Röntgenbilder aus diesem Konzentrationsgebiete (Tabelle 2, Abb. 2).

§ 1. Zur Beschreibung des Tantaldisulfids. Als Ausgangsmaterial für unsere Tantal sulfide diente in den meisten Fällen ein Tantalblech, das uns die Siemens-Werke freundlicherweise zur Verfügung gestellt hatten; für einige Präparate kam ein Tantalpulver zur Verwendung, das, ebenfalls als Geschenk der Siemens-Werke uns schon seit 1930¹⁾ zu Tantaluntersuchungen gedient hatte. Das Tantaldisulfid aus den Elementen zu erhalten, ist sehr einfach²⁾; man erhitzt das Gemisch $\text{Ta}:\text{S} = 1:2$ in einem evakuierten Quarzdruckrohr zunächst mit dem Gebläse und tempert das Reaktionsprodukt einige Tage, wie das die folgenden Beispiele zeigen; verwendet man Blech, so ist es ratsam, in Etappen zu verfahren und zwischendurch das Reaktionsgut zu zerkleinern. Die Einwaagen betrugen 1 bis 3 g.

Präparat Nr.	Temperatur		Analyse in %	Formel TaS_n n
	$t^\circ \text{C}$	Zeit Std.		
A 2—5 (Durchschnitt) aus Ta-Pulver	750—800	70	74,3 Ta; 25,6 S	1,96
A 6—7 (Durchschnitt) aus Ta-Blech		50 + 140	74,0 Ta; 26,2 S	1,96
B 1—2 (Durchschnitt) Teilprodukt beim Behandeln von TaS_2 mit S	800	90	74,1 Ta; 26,5 S	2,02

Zur Analyse verwendete man das bei Titan- und Niobsulfiden bewährte Röstverfahren.

Unsere Tantaldisulfid-Präparate sahen genau so aus, wie dies H. BILTZ und KIRCHER beschreiben: Die durch tensimetrischen Abbau erhaltenen waren schwarze Pulver, die unter dem Mikroskop bereits eine gewisse Blättchenstruktur erkennen ließen; die synthetischen Präparate A 2—5 und 6—7 bestanden aus metallisch schwarzen Blättchen. Durch Rekristallisation entstanden hieraus (Präparat B 1—2; vgl. auch § 3 u. 4) größere Blättchen mit messingfarbenen oder schwefelkiesfarbenen Reflexen. Die Dichte beträgt für die theoretische

¹⁾ Vgl. H. FENDIUS, Dissertation Hannover 1930.

²⁾ Versuche, nach dem bei Platinmetallen bewährten Verfahren von L. WÖHLER aus Chlorid und Schwefel ein Sulfid herzustellen, mißlingen hier völlig; es war bei der Einwirkung von Schwefel auf Tantalpentachlorid keine nennenswerte Sulfidbildung festzustellen.

Zusammensetzung interpoliert $d_{25/4} = 6,86$ (vgl. die Molekularvolumen-Kurve Abb. 4 in Kapitel III). Die Röntgendichte d_R beträgt $6,90_8^1$, MV_R $35,5 \text{ cm}^3$. Tantaldisulfid bildet ein hexagonales Schichtengitter

Tabelle 3

TaS₂ hexagonal. Durch Ni filtrierte Cu_K-Strahlung

$\vartheta/2$	Intensität	$\sin^2 \vartheta/2$	hkl	$\sin^2 \vartheta/2$ ber. ²⁾	Diff. beob.—ber.
6,65	ss	0,0134	β 001		
7,4	s st	0,0166	001	0,0170	— 0,0004
15,1	st	0,0679	{ 002	0,0680	— 0,0001
17,05	m	0,0860	{ 010	0,0685	— 0,0006
20,6	ss	0,1238	{ 011	0,0855	+ 0,0005
21,65	m	0,1361	β 003		
22,95	st	0,1521	012	0,1365	— 0,0004
27,1	ss	0,2075	003	0,1530	— 0,0009
28,1	m-st	0,2219	110	0,2055	+ 0,0020
			{ 013	0,2215	+ 0,0004
			{ 111	0,2225	— 0,0006
			{ 004	0,2720	+ 0,0010
31,5	st	0,2730	{ 020	0,2740	— 0,0010
			{ 112	0,2735	— 0,0005
32,75	ss	0,2927	021	0,2910	+ 0,0017
35,8	m	0,3422	{ 022	0,3420	+ 0,0002
			{ 014	0,3405	+ 0,0017
36,9	s	0,3605	113	0,3585	+ 0,0020
40,7	m	0,4252	005	0,4250	+ 0,0002
40,95	sss	0,4290	023	0,4270	+ 0,0020
43,85	m-s	0,4800	120	0,4795	+ 0,0005
44,7	st	0,4948	{ 015	0,4935	+ 0,0013
			{ 121	0,4965	— 0,0017
47,9	m-s	0,5505	{ 122	0,5475	+ 0,0030
			{ 024	0,5460	+ 0,0045
51,5	ss	0,6125	{ 006	0,6120	+ 0,0005
			{ 030	0,6165	— 0,0040
52,9	s	0,6361	{ 031	0,6335	+ 0,0026
			{ 123	0,6325	+ 0,0036
55,75	s st	0,6833	{ 032	0,6845	— 0,0012
			{ 016	0,6810	+ 0,0013
57,1	m	0,7050	025	0,6990	+ 0,0060
60,75	m-s	0,7613	124	0,7615	— 0,0002
65,15	s	0,8234	220	0,8220	+ 0,0014
66,05	m	0,8352	{ 007	0,8330	+ 0,0022
			{ 221	0,8390	— 0,0038
70,75	m	0,8913	{ 130	0,8905	+ 0,0007
			{ 222	0,8900	+ 0,0013
71,4	sss	0,8983	017	0,9015	— 0,0032
72,0	st	0,9045	125	0,9045	\pm 0,0000
72,45	ss	0,9100	311	0,9075	+ 0,0025

¹⁾ Berechnet mit der z. Z. (vgl. J. EGGERT, Lehrb. d. phys. Chem. 1937, S. 60) gültigen LOSCHMIDT'schen Zahl $6,023 \cdot 10^{23}$.

²⁾ Ber. nach: $\sin^2 \vartheta/2 = 0,0685 (h^2 + k^2 + hk) + 0,0170 l^2$.

mit $Z = 1$; $c = 5,90_2$; $a = 3,39_5$; $c/a = 1,73_8$. Sehr deutlich sind auf den Debyeogrammen die für Schichtengitter charakteristischen Richtungseffekte ausgeprägt. Die Frage, ob das Gitter dem Molybdänglanz- oder dem Cadmiumjodid-Typ oder etwa einem dritten Typ zugehört, bleibt noch offen. Die Belege für die Gitterkonstanten finden sich in Tabelle 3¹⁾.

Tantaldisulfid zeigte kein Anzeichen von Sublimierbarkeit; als man ein Trisulfid-freies Präparat auf 800° im evakuierten Quarzrohr so erhitze, daß die Rohrspitze aus dem Ofen heraussah, zeigte sich nichts; als man die Temperatur in einem zweiten Versuche auf 1000° steigerte, trat in der Spitze nur ein Hauch eines Schwefelanfluges auf, als Anzeichen einer Spur Zersetzung. Indessen ließ sich bei den in unserem Quarztensiometer anwendbaren Temperaturen das Disulfid nicht nennenswert abbauen; die 801° -Isotherme ist in Abb. 1 dargestellt und führte zu nicht mehr meßbaren Drucken. Selbst bei 1140° war kein regulärer Schwefelabbau möglich²⁾; die beobachteten kleinen Drucke können nicht mit Sicherheit als Eigendrucke der Substanz bezeichnet werden, wenngleich die Zusammensetzung des Präparates auf $TaS_{1,9}$ zurückging. Über das Reaktionsvermögen von TaS_2 vgl. Kapitel III.

§ 2. Beschreibung von Tantaltrisulfid. Bei der Drucksynthese erhält man, wie in § 4 näher geschildert werden wird, aus Beschickungen $Ta : S = 1 : 3$ Gemische von TaS_3 und einer TaS_2 -haltigen festen Lösung. Der sicherste Weg, zu einheitlichem Tantaltrisulfid zu gelangen, führt über die sehr schwefelreichen Lösungen, wie sie im Zustandsdiagramme bis „ TaS_7 “ auftreten. Wie man zu solchen Lösungen kommt, ist aus der folgenden Zusammenstellung der Versuche B 15 und B 16 zu sehen. Bei einer Etappe von Versuch B 15 trat das Trisulfid bereits in seiner überaus charakteristischen Formart als lockere, verfilzte Fasermasse in Erscheinung:

¹⁾ Die röntgenographischen Aufnahmen und deren Auswertungen hat A. KÖCHER unter Anleitung von Herrn K. MEISEL vorgenommen.

²⁾ G. PREUNER [vgl. bei H. BILTZ und C. KIRCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1644 (1910)] hat bereits versucht, die Zersetzungsspannung von Tantaldisulfid zu messen, wurde aber durch die Fremdtension, die das Präparat abgab, daran gehindert. Wie wir sehen, ist das auch in unserer Versuchsanordnung, die die Beseitigung von Fremdtension gestattet, im Bereiche der Leistungsfähigkeit von Quarzgeräten nicht möglich.

Präp.- Nr.	Einwaage	Temperatur		Aussehen der Präparate	Analyse in %	Formel TaS_n n
		$t^\circ \text{C}$	Zeit St.			
B 15	$\text{Ta} : \text{S} = 1 : 3$	800	96	Einige Fasern. Unten vorwiegend TaS_2 -Blättchen; Oben vorwiegend Fasern ¹⁾ .	—	—
		900	70		—	—
	Zusatz: S-Überschuß	750	65	"Schwarze" spröde Masse	—	—
		750	20		43,4 ₅ Ta; 56,9 S	7,4
B 16	$\text{TaS}_2 + \text{S}$	Anheiz.	24	—	—	—
	($\text{Ta} : \text{S} = 1 : 3,2$)	900	120	—	—	—
	Zusatz: S-Überschuß	600	26	Schwarze spröde Masse	38,3 Ta; 62,2 S	9,2

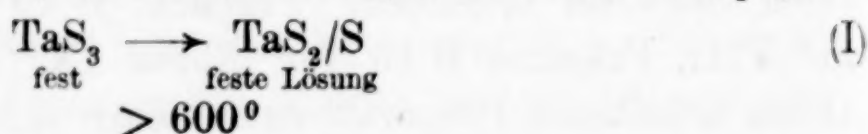
Die hochgeschwefelten Massen sahen schwarz aus, waren wegen ihres Schwefelreichtums spröde, ließen aber äußerlich keinen freien Schwefel erkennen. Präparat B 15 diente für Abbau VII und VIII, Präparat B 16 für Abbau IX (vgl. Tabelle 1). Die im Abbau erhaltenen Präparate entsprachen mit $n = 2,98$ der Trisulfid-Formel. Ein derartiges Trisulfid bildet eine lockere schwarze Masse, die makroskopisch noch keine Faserstruktur erkennen läßt. Für die Dichte folgt mit einer kurzen Extrapolation von $n = 2,92$ bis $n = 3$ der Wert $d_{25/4} = 5,72_6$ (vgl. Kapitel III; ebenda vgl. über das Reaktionsvermögen). Das Auffälligste am Tantaltrisulfid ist neben der Faserstruktur seine Entstehung über die Gasphase. Freilich sublimiert reines Trisulfid, wie zu zeigen sein wird, nicht unmittelbar, es setzt sich vorher um; aber sein Auftreten in den oberen Schichten der Reaktionsmasse und an den kälteren Spitzen der Reaktionsgefäße spricht für die genannte Entstehung aus dem Gaszustand. Das Röntgenbild des Trisulfids (vgl. Abb. 2) ist nicht gedeutet; ein Vergleich des Bildes von dem im Abbau erhaltenen Präparat $\text{TaS}_{2,98}$ mit dem Drehkristall-Bild einer Faser zeigt, daß alle Äquatorpunkte des Faserdiagramms sich mit DEBYE-Linien der ersten Präparate identifizieren lassen. Zweifellos liegt der nämliche Stoff vor. Durch Rekristallisation konnte man aus dem lockeren Abbau-Präparat ein Faserpräparat erhalten, als man das Abbau-Präparat $\text{TaS}_{2,98}$ 14 Tage lang auf 600° erhitzt hielt. Die Probe war locker geworden, bestand aus Fasern und lieferte dasselbe Röntgenbild wie vorher. Anders verhält sich Tantaltrisulfid, wenn man es auf eine höhere Temperatur (650°) bringt (§ 3).

¹⁾ Eine isolierte Faser diente für eine Drehkristall-Aufnahme.

§ 3. Über die Umsetzung Tantaltrisulfid \rightarrow feste Lösung Tantaldisulfid/Schwefel; zur Deutung des Zustandsdiagramms $\text{TaS}_3/\text{TaS}_2$. Ausgangsmaterial war das röntgenreine $\text{TaS}_{2,98}$ vom Abbau IX, das im evakuierten Quarzrohr getempert wurde:

Temperung		Röntgenbefund
$t^\circ \text{C}$	Zeit St.	
610	2	TaS_3 -Bild
650	3	TaS_3 wenig TaS_2
650	16	TaS_2 -Bild; wenig TaS_3 ; Faserstruktur verschwunden
650	10	TaS_2 ; Spur TaS_3

Freier Schwefel war nicht zu erkennen; es handelt sich also nicht um eine Dissoziation von TaS_3 sondern um eine Umsetzung zu einer Lösungsphase, die das Röntgenbild des TaS_2 gibt.



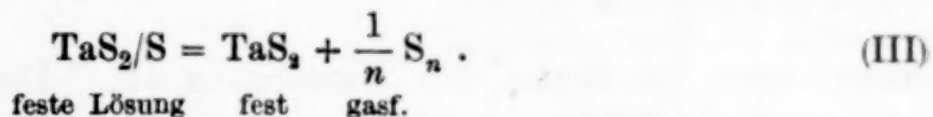
Diese Auffassung der Sachlage bestätigte sich in mannigfaltiger Weise. Zunächst bei präparativen Versuchen, TaS_3 ohne den oben geschilderten Umweg über die Lösung TaS_3 /Schwefel unmittelbar zu erhalten. Aus einem entsprechenden Gemisch von Tantaldisulfid und Schwefel wurde nach 114-stündigem Erhitzen bei 1100° und sehr langsamem, viertägigen Abkühlen ein schön in Blättchen kristallisiertes Präparat $\text{TaS}_{3,16}$, das ein reines Disulfid-Bild gab. Schwefel trat nicht auf, wohl aber, wenn man schnell abkühlte. Andere Präparate mit der Endzusammensetzung $\text{TaS}_{3,12}$ und $\text{TaS}_{3,6}$ zeigten keineswegs ein reines Trisulfid-Bild, wie man es damals erhoffte, sondern daneben das Bild des TaS_2 . All' diese Präparate hatten tagelang eine Temperatur von 1100° erlebt, ohne daß die Quarzröhren explodiert wären, d. h. die Gesamtmenge des Schwefelüberschusses konnte keinesfalls frei vorhanden gewesen sein. Verfuhr man bei dem Anheizen der Mischungen schnell, also im Sinne unserer Auffassung, ehe sich die feste Lösung des Schwefels gebildet haben konnte, so war unter diesen Bedingungen eine Explosion unvermeidlich.

Auf Entstehung einer festen Tantaldisulfid/Schwefel-Lösung weisen auch gewisse Beobachtungen bei der Aufnahme des tensionsanalytischen Zustandsdiagrammes hin; bzw. es ergäbe sich für diese Einzelheiten hierdurch erst der Versuch einer möglichen Erklärung:

Die Horizontale bei 607° und 207 mm (Tabelle 1, Abb. 1) bezogen wir auf die Reaktion:



Da die Umsetzung (I) — Bildung von TaS_2/S — erst bei höherer Temperatur in Erscheinung tritt, ist für 607° die Auffassung nach (II) zulässig. Aber für diese Schwefelabgabe aus TaS_3 ist bereits einleitend vermerkt, daß eine Umkehr nicht gelang; deswegen muß eine thermodynamische Auswertung der Abhängigkeit dieser Schwefelabgabe von einer Temperaturerhöhung zu Unstimmigkeiten führen. In der Tat waren die bei 627°, 637° und 645° gemessenen Drucke höher, als man nach dem Wertepaar 607°/207 mm hätte erwarten sollen. Wir möchten dies auf den Wechsel des Bodenkörpers zurückführen; aus TaS_3 wird TaS_2/S und zwar innerhalb der verfügbaren Zeiten irreversibel. Der neue Bodenkörper besitzt eine relativ größere Dissoziationsspannung:



Somit ergäbe sich für die Umsetzung $\text{TaS}_3 \text{ fest} \rightarrow \text{TaS}_2/\text{S} \text{ fest}$, die sich bei Temperaturerhöhung vollzieht, sinngemäß ein Wärmeaufwand.

§ 4. Über die Entstehung des Tantaltrisulfids und der Tantaldisulfid-Phase nebeneinander. Die Existenz der beiden quasi isomeren Phasen (TaS_3 und TaS_2/S) macht es verständlich, daß bei präparativen Versuchen, Tantaltrisulfid unmittelbar aus dem stöchiometrischen Gemisch der Elemente oder des Disulfids mit Schwefel darzustellen, einheitliches Tantaltrisulfid nicht erhalten wurde. Nun sind allerdings die physikalischen Bedingungen in unseren hoch erhitzten und dann dem Temperaturgefälle der Abkühlung überlassenen, mit Stoffen ganz verschiedener Tension beschickten Quarzdruckröhren nicht annähernd so genau definiert, daß wir hier etwas Sicheres über die Bildungs- und Umsetzungsbedingungen der genannten Stoffe aussagen können, um so weniger, als die unmittelbare Umkehrbarkeit der Reaktion I nicht erwiesen ist. Zahlreiche präparative Vorversuche, bei denen ein tagelang auf 800° erhaltenes Reaktionsgemisch ($\text{Ta}:\text{S} = 1:3$) ziemlich schnell abgekühlt wurde, ergaben eine geringe Ausbeute an faserigem TaS_3 . Wesentlich größer wurde sie, wenn man die Temperatur steigerte und sehr langsam abkühlte. Beispiele hierfür gibt Tabelle 4. Der Umstand, daß die Fasern bevorzugt im oberen Teil des Reaktionsgefäßes auftreten, spricht aufs neue für die Bildung von TaS_3 aus der Gasphase. Bisweilen erschienen diese Fasern durchsetzt mit Blättchen; man möchte meinen, daß diese Blättchen aus den Fasern entstanden

Tabelle 4
Entstehung des Tantaltrisulfids
und der Tantaldisulfid-Phase nebeneinander

Nr.	Beschickung	Temperung		Erscheinungsform	TaS_n n	Röntgenbild
		Temp.	Zeit			
B 9	$TaS_2 : S \sim 1 : 1$	bis 1100°	110 Stdn. 150 Stdn. abgekühlt	Blättchen + Fasern	3,12 (Mittel)	Mischbild
B 11	$TaS_2 : S \sim 1 : 1$	bis 1100°	100 Stdn. 100 Stdn. abgekühlt	oben überwiegend Fasern unten nur Blättchen	2,83 ¹⁾ —	Mischbild —
B 12	$TaS_2 : S \sim 1 : 1$	bis 1100°	70 Stdn. 110 Stdn. abgekühlt	Fasern + Blättchen nebeneinander	2,63 (Mittel)	Mischbild
B 13	$Ta : S = 1 : 3$	bis 1050° 112 Stdn. abgekühlt bis 640°	72 Stdn.	oben überwiegend Fasern unten überwiegend Blättchen	— 3,03	Mischbild fast reines TaS_2 -Bild

seien, also im Sinne der Umsetzung (I). Die Analyse allein ist, wie stets bei Isomeren, außerstande, den Stoff zu kennzeichnen; ein schönes Beispiel für dieses Versagen bringt in Tabelle 4 der Versuch B 13: Der untere Teil des Präparates gab die Analyse des Trisulfids, aber er bestand überwiegend aus Blättchen und das Röntgenbild zeigte fast rein die Disulfidphase.

II. Tantalsubsulfid-Phasen

Durch Abbau von Tantaldisulfid bei 1140° war man nur herunter bis $n = 1,9$ S gekommen; durch Erhitzen im Wasserstoffstrome bei 920° kam man bis $n = 1,45$ (vgl. hierzu und zu dem Folgenden Tabelle 5), bei 1180° bis $n = 1,09$. Die übrigen Subsulfid-Präparate wurden aus Tantalblech und Schwefel durch sehr ausgiebiges, etappenweise vorgenommenes Tempern und gelegentliches Verreiben hergestellt. Die Temperaturen lagen bei 900—1100°. Die Zeiten des Temperns waren im allgemeinen um so länger, je schwefelärmer die Beschickung war; bei A 13 mit $n = 0,30$ betrug sie 15 Tage; nur so konnte man erwarten, daß das Material vollständig durchreagiert; in der Tat waren in A 13 Röntgenlinien elementaren Tantals nicht mehr zu sehen. Das in Tabelle 5 an letzter Stelle genannte Präparat war aus Tantalpulver bereitet; obwohl man 6 Tage getempert hatte, war offenbar noch Metall vorhanden. Linien von Tantalpentoxyd fehlen in sämtlichen Bildern; eine nennenswerte Oxydation konnte also nicht eingetreten sein.

¹⁾ Nach Entfernen etwas freien Schwefels durch Abfächeln.

Tabelle 5
Tantalsubsulfide

Nr.	<i>n</i>	Herstellung	Analyse Σ in % ¹⁾	Röntgenbefund	
B1—2	2,02	vgl. Kap. I, § 1	vgl. Kap. I, § 1	TaS ₂ -Bild	
A2—7	1,96	vgl. Kap. I, § 1	vgl. Kap. I, § 1	TaS ₂ -Bild	
—	1,9	Abbaupräparat von TaS ₂ , vgl. Kap. I, § 1		Höhere Subsulfid-Phase (Phase <i>a</i>)	
A 22	1,80	} aus Ta + S {	—		
A 14	1,50		99,6		
—	1,45	Abbau mit H ₂			99,2
A 9	1,41	} aus Ta + S {	99,1		
A 16	1,26		99,7		
A 20	1,18		99,6		
—	1,09	Abbau mit H ₂	99,3	Niedere Subsulfid-Phase (Phase <i>b</i>)	
A 19	0,95	aus Ta + S bei 1000°	99,5	Phase <i>a</i> + sehr wenig <i>b</i>	
A 10	0,84	} aus Ta + S {	99,3	Niedere Subsulfid-Phase (<i>b</i>); Ta-Linien nicht zu erkennen	
A 11	0,55		99,4		
A 13	0,30		—		
—	0,57	aus Ta-Pulver + S	99,1	Phase <i>b</i> + Ta	

Der Röntgenbefund zeigt mit Sicherheit, daß ein schwefelarmes Tantalsubsulfid mit der oberen Phasengrenze bei $n \sim 1$ besteht, das in der Tabelle 5 als *b*-Phase bezeichnet ist. Die obere Grenze ist durch die Bilder der Präparate bei $n = 1,09$ und $0,95$ mit leidlicher Genauigkeit festgelegt. Die untere Phasengrenze liegt bei $n < 0,3$; denn das Präparat TaS_{0,3} zeigte noch keine Tantal-Linien. Das Bild dieser schwefelarmen Tantalsubsulfid-Phase ist von den Extremen, d. h. von dem Bild des Tantaldisulfids und dem des Tantals durchaus verschieden (vgl. Abb. 3). Zwischen $n = 1,18$ und $n = 1,9$ sind die

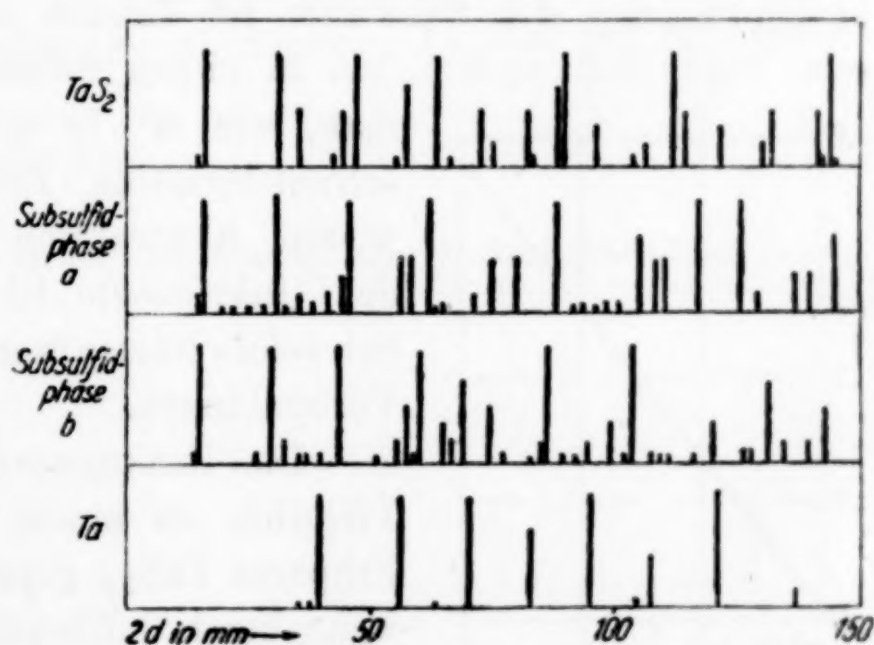


Abb. 3. Debyeogramme niederer Tantalsulfide

¹⁾ Nach unseren umfangreichen Erfahrungen an Drucksynthesen in Quarzröhren kommt das in den Analysen auftretende Minus gegen 100 mindestens zum Teil daher, daß beim Öffnen der Röhren etwas Quarzstaub in die Substanz fällt. Bei anderen Gelegenheiten haben wir den Quarzstaub durch Abschlämmen mit Bromoform entfernt.

Röntgenbilder dem des Disulfids zwar zum Teil verwandt, aber keineswegs gleich; im Bereiche kleiner Ablenkungswinkel könnte man die durch Richtungseffekte ausgezeichneten stärkeren Linien den Disulfid-Linien durch Verschiebung zuordnen; eine Indizierung der übrigen Linien war keineswegs völlig durchführbar. Man hat also wohl auf das Vorhandensein einer dem TaS_2 sehr ähnlichen, besonderen schwefelreichen Tantalsubsulfid-Phase innerhalb der Grenzen $n \sim 1$ bis 1,9 zu schließen.

Der Homogenitätsbereich des Tantaldisulfids als einer chemischen Verbindung im klassischen Sinne ist bei niedrigen Temperaturen offenbar sehr eng; schon ein kleiner Schwefelentzug führt zu der schwefelreichen Subsulfid-Phase. Über die Fähigkeit von Tantaldisulfid bei höheren Temperaturen Schwefel in fester Lösung reichlich zu addieren, wurde oben ausführlich berichtet.

III. Dichten und Reaktionsvermögen von Tantalsulfiden

Die Angaben über die Dichten und Molekularvolumina finden sich in Tabelle 6. Die Molekularvolumina ordnen sich nahezu geradlinig dem Schwefelgehalte zu, wie man in Abb. 4 und in der letzten Spalte der Tabelle 6 an den Schwefelinkrementen sieht. Die Raumbeanspruchung des Schwefels ist danach im Tantaltrisulfid keine sehr wesentlich andere, als in einem Subsulfid; höchstens könnte

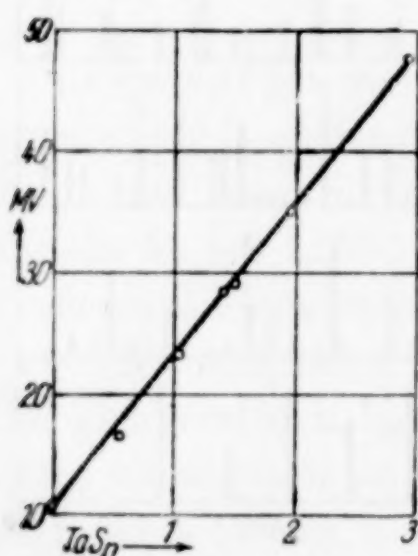


Abb. 4. Molvolumina zum System Ta/S

man, wie oft in solchen Reihen, bei dem schwefelärmsten Präparate von einer gewissen Kontraktion sprechen. Das Mittel der Inkremente 12 deckt sich mit dem Schwefel-Normalwert für halbmetallische Verbindungen.

Das Reaktionsvermögen wurde an einem Trisulfid, an einem Disulfid und an einem Präparat $\text{TaS}_{1,1}$ geprüft. Die Präparate sind weitgehend luftbeständig; an solchen mit kleinem Schwefelgehalt nimmt man meist einen geringen Geruch nach Schwefelwasserstoff wahr. Verdünnte Salzsäure wirkt nicht

nennenswert ein. Mit halbkonzentrierter Salpetersäure, konzentrierter Schwefelsäure, Bromwasser oder Wasserstoffsuperoxyd wird in der Hitze das Trisulfid langsam, das Disulfid und Subsulfid schneller zersetzt. Bemerkenswert ist die entgegengesetzte Abstufung gegenüber warmer Natronlauge: TaS_3 löst sich alsbald, wenn auch nicht völlig zu Natriumtantalat; TaS_2 löst sich sehr wenig, $\text{TaS}_{1,1}$ kaum merklich.

Tabelle 6
Dichten und Molekularvolumina

Nr.	Zitat	TaS_n n	$d_{25/4}$	Molvol.	Inkrement für S ber. mit Ta = 10,9
Aus B 16	Kap. I, § 2	2,92	5,76	47,7	12,6
A 2—5	Kap. I, § 1	1,96	6,96	35,0	12,3
A 14	Tabelle 5	1,50	7,89	29,0	12,1
A 9	Tabelle 5	1,41	7,95	28,4	12,4
A 12	—	1,04	9,17	23,4	12,0
A 11	Tabelle 5	0,55 ₃	11,99	16,6	10
					12

Ein Vergleich mit Niobsulfiden ergibt das Folgende:

TaS_3/S feste Lösg.	TaS_3	TaS_2/S feste Lösg.	TaS_2	Ta-Subsulfid $n \sim 1,9$ bis 1	—	Ta-Subsulfid $n \sim 1$ bis $< 0,3$
—	—	—	—	$\text{NbS}_{1,5}/\text{S}$ feste Lösg.	$\text{NbS}_{1,5}$	Nb-Subsulfid $n \sim 1$ bis 0,5

Wie man sieht, ist beim Tantal gegenüber dem Niob die Bildung höherer Verbindungen ganz auffällig bevorzugt. Bei schwereren Homologen ist dies, wie vielfach betont, oft so.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1938.

Über die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Gasen in Flüssigkeiten

VON ANDERS RINGBOM

Mit 2 Abbildungen im Text

Die größte Schwierigkeit bei der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten der Gase in Flüssigkeiten dürfte im allgemeinen in der Vermeidung von Konvektionsströmungen liegen. Diese Fehlerquelle kann man in großen Zügen nach zwei Methoden ausschalten: Entweder läßt man die Diffusion in einer Agarlösung oder irgendeiner anderen Gallertlösung stattfinden, oder man hält die Lösung konvektionsfrei mit Hilfe der Kapillarkraft. Von der erstgenannten Methode hat eine Reihe von Forschern¹⁾ Gebrauch gemacht, die letztgenannte benutzte STEFAN²⁾ in seiner vom theoretischen Standpunkt aus grundlegenden Arbeit über die Diffusion.

Alle beide Methoden haben ihre Schwächen. Die Agargallerte kann nach der Angabe einiger Autoren³⁾ einen Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit ausüben, ferner bietet die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten auf diesem Wege bei höheren Temperaturen und in organischen Flüssigkeiten erhebliche Schwierigkeiten. In der vorliegenden Arbeit ist deshalb versucht worden, die alte STEFAN'sche Methode wieder aufzunehmen und ihr eine zweckmäßigere Form zu geben. Es sei zunächst die Ausführungsform von STEFAN beschrieben und ihre Nachteile etwas besprochen.

STEFAN arbeitete in der folgenden Weise: Ein Kapillarrohr von etwa 0,5—1 mm Durchmesser wurde mit dem Versuchsgas unter kleinem Unterdruck gefüllt, zugeschmolzen und dann unter der Versuchsflüssigkeit abgebrochen. Es steigt in das Rohr eine kleine Flüssigkeitssäule hinauf, die sich bei fortschreitender Diffusion auf-

¹⁾ Vgl. G. TAMMANN u. V. JESSEN, Z. anorg. allg. Chem. **179** (1929), 125 und die daselbst zitierte frühere Literatur.

²⁾ I. STEFAN, Wiener Berichte **77** II. (1878), 371.

³⁾ Z. B. L. ÖHOLM, Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut Bd. 2, Nr. 30 (1913).

wärts bewegt. Durch Beobachtung der Lage der Säule zu verschiedenen Zeiten kann der Diffusionskoeffizient berechnet werden.

Selbstverständlich erlaubt diese Methode keine größere Genauigkeit, die Absicht STEFAN's war auch nicht, Diffusionskoeffizienten mit großer Genauigkeit zu bestimmen, sondern die Gültigkeit der von ihm abgeleiteten mathematischen Ausdrücke zu bestätigen. Die Fehlerquellen liegen vor allem in Temperatur- und Druckvariationen. STEFAN erwähnt auch, daß durch das Aufsteigen der Flüssigkeitssäule die Löslichkeit des Gases sich ändert, doch dürften Variationen der Versuchstemperatur und des Atmosphärendrucks viel größere Fehler bewirken, da jeder Versuch mehrere Tage dauerte. Die einzelnen Messungen von STEFAN weisen übrigens Differenzen bis zu 10% auf; bedenkt man, daß bei der Ausrechnung der Diffusionskoeffizienten diese Fehler noch ins Quadrat erhoben werden — entsprechend Fehlern von beinahe 20% —, so ist der überschlägliche Charakter der bestimmten Konstanten ohne weiteres ersichtlich. Hierzu kommt noch ein prinzipieller Einwand gegen die angewandte Methodik. Daß die Kapillarkraft eine Flüssigkeit konvektionsfrei hält, ist zwar wahrscheinlich, aber die Selbstbewegung der Flüssigkeitssäule kann kaum ganz ohne Störungen erfolgen. Eine genaue Bestimmung der Diffusionskoeffizienten auf diesem Wege ist vermutlich möglich nur unter Voraussetzung einer unbewegten Säule.

Im folgenden soll ein Apparat beschrieben werden, der unempfindlich für kleine Änderungen in der Temperatur und dem Atmosphärendruck ist, der weiter eine verhältnismäßig große Meßgenauigkeit erlaubt und schließlich die Gefahr für Konvektionsströmungen merklich herabsetzt.

Der Apparat ist in der Abb. 1 abgebildet und besteht aus zwei zusammengeschmolzenen Kapillarrohren von verschiedenen Durchmessern (der Mitteldurchmesser des gröberen Rohrs = 0,726 mm, der des feinen Rohrs = 0,343 mm), die mittels je eines Dreiweghahns mit zwei Kolben *F* und *E* verbunden sind. Das feinere Rohr war 35 cm lang und in Millimeter eingeteilt, wobei die Graduierung sich rings um das Rohr erstreckte, um etwaige parallaktische Fehler bei der Ablesung zu vermeiden. Die Länge des gröberen Rohrs war etwa 15 cm.

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten des Kohlendioxyds in Wasser gestaltet sich mit diesem Apparat in folgender Weise:

Der Kolben *E* wird mit Wasser gefüllt und CO_2 bis zur Sättigung durch *G* eingeleitet. In den Kolben *F* setzt man heißes Wasser,

das man durch Saugen vom Hahn *B* zum Kochen bringt und so ganz entgast. Der Dreiweghahn *II* ist dabei in die Lage \neg gestellt. Nach Öffnen des Hahns *B* bringt man durch Saugen an *H* sowie zweckmäßiges Öffnen und Schließen der beiden Dreiweghähne entgastes Wasser in den Hahn *II* und mit CO_2 gesättigtes Wasser in den Hahn *I*, so daß die beiden Rohre zwischen den Kolben und den Dreiweghähnen mit Flüssigkeit ganz gefüllt werden. Um nun die Kapillarrohre und die Dreiweghähne zu trocknen, wird zuerst trockene Luft, dann trockenes Kohlendioxyd von *G* nach *H* geleitet. Wenn alle Spuren von Flüssigkeit entfernt sind, schaltet man einige Waschflaschen ein, um das Gas mit Wasserdampf zu sättigen und reguliert den Gasdruck so, daß derselbe beim Eintreten durch *I*



Abb. 1. Apparat für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Gasen in Flüssigkeiten

gleich Atmosphärendruck vermindert um den Druck der Wassersäule *CE* ist. Jetzt schließt man den Hahn *I* (Lage \angle) und setzt das Evakuieren von *H* fort bis zu einem geeigneten Druck, der von den Dimensionen des Apparats abhängt (im vorliegenden Fall 130—170 mm). Dann stellt man vorsichtig den Hahn *II* so, daß ein wenig Wasser aus *D* in das grobe Kapillarrohr einströmt, ohne in das feinere Rohr zu gelangen, und verschließt schnell den Hahn wieder. Unmittelbar danach läßt man durch Öffnen des Hahns *I* mit Kohlendioxyd gesättigtes Wasser in das feinere Rohr eintreten, wobei die Flüssigkeitssäule irgendwo im linken Teil des graduierten Kapillarrohrs stehen bleibt. Bei fortschreitender Diffusion verschiebt sich die Flüssigkeitssäule im feineren Rohr nach rechts, und durch Beobachtung der Lage der Säule zu verschiedenen Zeiten kann man den Diffusionskoeffizient berechnen, wie später näher erläutert wird. Der ganze Apparat ist in einem Thermostat mit Glaswänden eingesenkt. Um die Messungen unabhängig vom Atmosphärendruck zu machen, ist der Hahn *A* während des Versuchs geschlossen. Hierdurch

werden auch etwaige kleine Änderungen der Temperatur kompensiert, weil der Druck sich im Kapillarrohre in demselben Maße wie im Kolben *E* ändert. Die durch den Hahn *I* während des Versuchs strömende Wassermenge ist zu klein, um irgendeine Änderung des Gasdrucks im Kolben *E* zu bewirken.

Die Handhabung des Apparats — besonders die zweckmäßige Einstellung der Dreiweghähne — erfordert eine gewisse Übung.

Ist der Durchmesser der Kapillarrohre überall nicht ganz derselbe, so muß eine Korrektur angebracht werden. Durch Verschiebung einer Quecksilbersäule in den Rohren und Bestimmung der Änderung ihrer Länge kann man die Größe dieser Korrektur leicht berechnen.

Wenn das zu prüfende Gas sich in der Flüssigkeit leicht löst, ist die Verwendung eines Apparats mit zwei Rohren verschiedenen Durchmessers unnötig; man erhält eine genügend große Verschiebung mit nur einem Kapillarrohr konstanten Durchmessers.

Die Ausrechnung der Ergebnisse wird mit Hilfe der folgenden Erläuterungen klargestellt:

Nach dem zweiten Gesetz von FICK gilt für die Diffusion eines Stoffes in einer unendlich langen Flüssigkeitssäule die Gleichung

$$\frac{dc}{dt} = k \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (1)$$

c bedeutet die Gaskonzentration in der Flüssigkeit zur Zeit *t* im Abstand *x* von der Oberfläche. *k* ist der Diffusionskoeffizient.

Weiter ist das zur Zeit *t* absorbierte Gasvolumen *v* dem Integral aus dem Konzentrationsgefälle an der Oberfläche von der Zeit 0 bis zur Zeit *t* proportional

$$v = -k \int_0^t \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} dt. \quad (2)$$

Durch Integration vorliegender Gleichung erhielt STEFAN für den Diffusionskoeffizienten den Ausdruck

$$k = \frac{\pi v^2}{4 a^2 q^2 t}, \quad (3)$$

wo *q* der Querschnitt der Flüssigkeitssäule und *a* die Gaskonzentration der gesättigten Flüssigkeit bedeutet. Man kann mit andern Worten den Diffusionskoeffizienten mit Kenntnis der Löslichkeit des Gases und des zur Zeit *t* absorbierten Gasvolumens *v* direkt berechnen. Wenn experimentelle Schwierigkeiten vorliegen, die Nullage des

absorbierten Gasvolumens genau festzustellen, kann man nach TAMMANN und JESSEN die Gleichung (3) differenzieren. Man erhält dann

$$k = \frac{\pi}{4 a^2 q^2} \left(\frac{\Delta v}{\sqrt{t_1 + \Delta t} - \sqrt{t_1}} \right)^2, \quad (4)$$

wo Δv das zwischen den Zeiten t_1 und $t_1 + \Delta t$ absorbierte Gasvolumen bedeutet.

Ist die Diffusionsröhre in n Skalenteile eingeteilt, so wird $\Delta v = q \Delta n$. In der Gleichung (4) entfällt q und es wird, wenn man t in Stunden und n in Zentimeter angibt

$$k = \frac{6 \pi}{a^2} \left(\frac{\Delta n}{\sqrt{t_1 + \Delta t} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \cdot 0,04976, \quad (5)$$

wo 0,04976 die vierte Potenz des Bruches $\frac{0,343}{0,726}$ (Verhältnis der Durchmesser der beiden Kapillarrohre zueinander) darstellt.

Zweckmäßig wird die Löslichkeit in Kubikzentimeter Gas bei vorhandener Temperatur und Druck angeben. Die so definierte (OSTWALD'sche) Löslichkeit ist (im Gegensatz zum BUNSEN'schen Absorptionskoeffizienten) vom Druck unabhängig. v wird ebenso in Kubikzentimeter bei vorhandenen Druck- und Temperaturverhältnissen angegeben.

Ein Umstand muß noch beachtet werden, nämlich die Frage, ob die Flüssigkeitssäule genügend lang ist, um als unendlich betrachtet werden zu können. Die Antwort auf diese Frage erhält man am leichtesten unter Berücksichtigung der von STEFAN durchgeführten theoretischen Überlegungen. STEFAN leitet nämlich für die Diffusion in einer endlichen Flüssigkeitssäule der Länge l folgenden Ausdruck ab:

$$v = \frac{2 a l}{\pi^2} \left[\frac{\pi^2}{6} + \frac{z}{2} - e^{-z} - \frac{1}{4} e^{-4z} - \frac{1}{9} e^{-9z} \dots \right], \quad (6)$$

während für eine unendliche Säule die umgeformte Gleichung (3)

$$v = 2 a l \sqrt{\frac{z}{\pi^3}} \quad (7)$$

gilt. z ist hier gleich $\frac{\pi^2 k t}{l^2}$.

Die Gleichungen (6) und (7) sind identisch unter der Voraussetzung, daß $\sqrt{\pi z}$ gleich dem Klammerausdruck ist. Eine einfache Rechnung ergibt, daß für z -Werte kleiner als 2 die Überein-

stimmung befriedigend ist. Also erhält man die Minimillänge der Flüssigkeitssäule aus der Gleichung

$$l = \pi \sqrt{\frac{kt}{2}}. \quad (8)$$

Diese Minimillänge — bzw. bei gegebener Flüssigkeitssäule die maximale Diffusionszeit — kann man schnell und einfach mit Hilfe des in der Abb. 2 wiedergegebenen Nomogramms berechnen.

Es folgen jetzt in den Tabellen 1—4 die Ergebnisse der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten der Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen. Die Länge der größeren Flüssigkeitssäule betrug gewöhnlich 8—10 cm. Aus dem Nomogramm ist ersichtlich, daß die unter der Annahme einer unendlichen Flüssigkeitssäule abgeleitete Gl. (5) gültig ist für Diffusionszeiten 5 bis 10 Tage ($k = 1,5-2,7$). Die in den Tabellen gebrauchte Bezeichnungsweise ist der Bezeichnung von TAMMANN und JESSEN analog.

Eine Wiederholung der Versuche bei 25°, 30°, 40° und 50° ergab für

$\frac{\Delta n}{\Delta \sqrt{t}}$ die Werte 1,071, 1,019, 0,967

bzw. 0,899. Wenn man unter Zuhilfenahme der Löslichkeitsangaben von BOHR¹⁾ — wobei die Absorptionskoeffi-

zienten mit dem Bruch $\frac{T}{273}$ zu multiplizieren sind — die Diffusionskoeffizienten des Kohlendioxyds nach der Gleichung (5) berechnet, erhält man

bei 25° $k = 1,57$

bei 30° $k = 1,80$

bei 40° $k = 2,38$

bei 50° $k = 2,82$

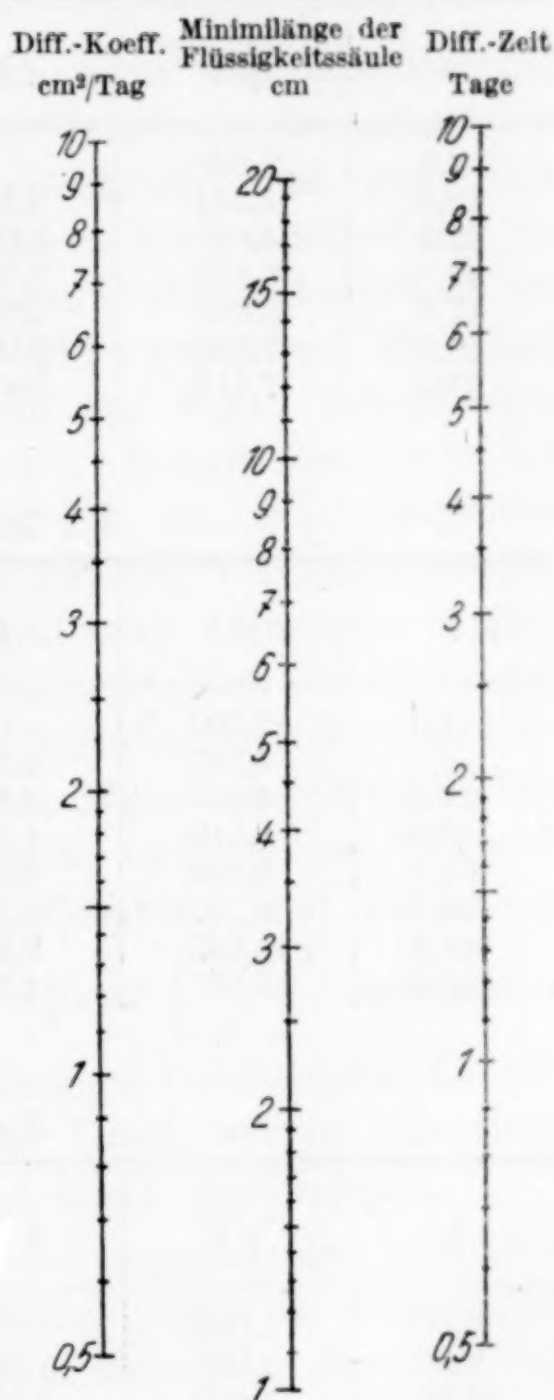


Abb. 2. Nomogramm für die Berechnung der Minimillänge der Flüssigkeitssäule bei der Diffusion von Gasen in Flüssigkeiten

¹⁾ CHR. BOHR, Wied. Ann. 68 (1899), 504.

Tabelle 1
Temperatur = 25°

t	\sqrt{t}	$\Delta\sqrt{t}$	n	Δn	$\frac{\Delta n}{\Delta\sqrt{t}}$
4,0	2,000		23,29		
18,0	4,242	2,242	25,70	2,41	1,075
22,0	4,690	2,690	26,16	2,87	1,067
42,7	6,534	4,534	28,14	4,85	1,069
47,0	6,855	4,855	28,50	5,21	1,073
49,0	7,000	5,000	28,64	5,35	1,070
55,0	7,416	5,416	29,11	5,82	1,074

Mittel: 1,071

Tabelle 2
Temperatur = 30°

t	\sqrt{t}	$\Delta\sqrt{t}$	n	Δn	$\frac{\Delta n}{\Delta\sqrt{t}}$
4,0	2,000		14,20		
18,0	4,242	2,242	16,53	2,30	1,026
24,0	4,899	2,899	17,16	2,96	1,021
42,5	6,519	4,519	18,81	4,61	1,020
64,0	8,000	6,000	20,33	6,13	1,022
94,8	9,737	7,737	22,11	7,91	1,022
141,5	11,897	9,897	24,29	10,09	1,019
183,0	13,527	11,527	25,99	11,79	1,022

Mittel: 1,022

Tabelle 3
Temperatur = 40°

t	\sqrt{t}	$\Delta\sqrt{t}$	n	Δn	$\frac{\Delta n}{\Delta\sqrt{t}}$
1,00	1,000		18,52		
4,00	2,000	1,000	19,49	0,97	0,97
25,00	5,000	4,000	22,40	3,88	0,970
50,50	7,106	6,106	24,43	5,91	0,968
74,00	8,602	7,602	25,91	7,39	0,972
105,00	10,247	9,247	27,55	9,03	0,977

Mittel: 0,971

Tabelle 4
Temperatur = 50°

t	\sqrt{t}	$\Delta\sqrt{t}$	n	Δn	$\frac{\Delta n}{\Delta\sqrt{t}}$
14,5	3,808		26,40		
23,0	4,796	0,988	27,30	0,90	0,91
40,0	6,325	2,517	28,64	2,24	0,890
64,0	8,000	4,192	30,10	3,70	0,883
72,0	8,485	4,677	30,53	4,13	0,883
92,7	9,628	5,820	31,56	5,16	0,887
111,7	10,569	6,761	32,36	5,96	0,882

Mittel: 0,889

Es ist zu bemerken, daß bei höheren Temperaturen durch die Kondensation des Wasserdampfs die Genauigkeit etwas herabgesetzt wird.

Die Absicht dieser Arbeit war vor allem den beschriebenen Apparat zu prüfen, und es bietet somit Interesse, die gefundenen Werte mit früher bestimmten Diffusionskoeffizienten zu vergleichen. Es scheint aber, als erfüllten von früheren Bestimmungen nur die von HÜFNER¹⁾ sowie TAMMANN und JESSEN²⁾ höhere Ansprüche auf Zuverlässigkeit. Der von HÜFNER bei 15,2° gefundene Wert 1,38 scheint wenigstens annähernd mit einem aus obigen Daten extrapolierten Koeffizienten überein zu stimmen. Betreffs der Werte von TAMMANN und JESSEN ist zu bemerken, daß die Berechnungsweise der genannten Forscher leider keinen direkten Vergleich mit den obigen Werten erlaubt. TAMMANN und JESSEN reduzieren nämlich sämtliche Gasvolumen auf Normalzustand und geben die Löslichkeit gleichfalls in Kubikzentimeter Gas im Normalzustand (BUNSEN'scher Absorptionskoeffizient) an. Die in dieser Weise ausgedrückte Löslichkeit gilt aber nur bei 760 mm Druck, und die von TAMMANN und JESSEN angegebenen Diffusionskoeffizienten sind demzufolge druckabhängig. Sie müssen mit dem Faktor $\left(\frac{760}{p}\right)^2$ multipliziert werden, um mit den üblichen druckunabhängigen Diffusionskoeffizienten vergleichbar zu werden. Leider ist der Druck nur in Ausnahmefällen angegeben und eine Umrechnung somit nicht möglich.

Von Interesse wäre noch, die Abhängigkeit der erhaltenen Diffusionskoeffizienten von anderen Größen näher zu untersuchen. Z. B. könnte man auf diesem Wege unter Benutzung der Gleichung von STOKES-EINSTEIN eine Auffassung über die Größe und den Hydrationszustand des Kohlendioxyds bei verschiedenen Temperaturen gewinnen. Die genannte Gleichung besitzt zwar nur eine beschränkte Gültigkeit — sie stimmt ja nur unter der Voraussetzung, daß die sich bewegenden Teilchen groß gegenüber den Teilchen des Lösungsmittels sind — wurde jedoch geprüft. Die Resultate sind in der Tabelle 5 wiedergegeben. Es ist hierbei zu bemerken, daß die Genauigkeit der Diffusionskoeffizienten in hohem Grade von der Zuverlässigkeit der Löslichkeitsangaben abhängt. Da die benutzten Absorptionskoeffizienten vom Jahre 1899 stammen und merkliche

¹⁾ G. HÜFNER, Wied. Ann. **60** (1897), 134.

²⁾ G. TAMMANN u. V. JESSEN, l. c.

Abweichungen gegenüber einzelnen späteren Messungen¹⁾ aufweisen, sind alle theoretischen Betrachtungen mit einer gewissen Vorsicht vorzunehmen.

Tabelle 5

Temperatur ° C	Diffusionskoeffizient k	Viskosität des Wassers $\eta \cdot 10^2$	$\frac{k \eta}{T}$
25	1,57	0,894	$4,71 \cdot 10^{-5}$
30	1,80	0,802	$4,77 \cdot 10^{-5}$
40	2,38	0,653	$4,96 \cdot 10^{-5}$
50	2,82	0,550	$4,80 \cdot 10^{-5}$

Der Ausdruck $\frac{k \eta}{T}$ — nach STOKES-EINSTEIN $= \frac{R}{6 \pi N r}$ — ist

wie ersichtlich annähernd konstant, und eine etwaige verschiedene Hydratation bei verschiedener Temperatur ist also auf diesem Wege nicht nachzuweisen²⁾. Berechnet man den Radius r des kugelförmig gedachten Kohlendioxydmoleküls, so erhält man den Wert $1,3 \cdot 10^{-8}$ cm, welcher zwar von derselben Größenordnung aber etwas kleiner ist als auf anderem Wege berechnete Radien von Molekülen im Gaszustand. Analoge Resultate liefert übrigens auch ein Vergleich der auf verschiedenen Grundlagen berechneten Durchmesser anderer Gasmoleküle mit den Durchmessern der entsprechenden Hydratmoleküle³⁾.

Zusammenfassung

Es ist ein neuer Apparat für die Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen in Flüssigkeiten beschrieben und die Diffusionskoeffizienten von Kohlendioxyd in Wasser bei 25°, 30°, 40° und 50° bestimmt worden. Die gefundenen Werte sind von der Viskosität und der Temperatur des Wassers gemäß dem STOKES-EINSTEIN'schen Gesetz annähernd abhängig.

¹⁾ Z. B. W. KUNERTH, Physic. Rev. 219 (1922), 512.

²⁾ Vgl. SCHWAB u. BERNINGER, Z. physik. Chem. 138 (1928), 72.

³⁾ Vgl. T. SVEDBERG, Die Existenz der Moleküle, Leipzig (1912), S. 68.

Åbo (Finnland), Chemisches Institut der Åbo Akademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. März 1938.

Die katalytische Aktivität wäßriger Wolframtrioxydsuspensionen

Von F. REIFF und R. NEUMANN

I. Einleitung

Zur Darstellung von Wolframtrioxydkatalysatoren hat es sich bekanntlich als zweckmäßig erwiesen, wenn man von Ammoniumwolframmat ausgeht und dies durch schonende Erhitzung in Wolframtrioxyd überführt. Die thermische Zersetzung kann man durch vorsichtiges Erhitzen oder besser durch Behandlung des Ammoniumsalzes mit überhitztem Wasserdampf bei einer Temperatur von etwa 375° bewirken. Diese Temperatur reicht aus, um das gesamte Ammoniak auszutreiben. Infolgedessen scheint die Annahme berechtigt, daß die Wirkung der Wolframtrioxydkatalysatoren um so besser ist, je vollständiger die Abspaltung des Ammoniaks ist, und daß ein völlig ammoniakfreies Wolframtrioxyd der beste Katalysator ist. Wie jedoch von H. MEERWEIN¹⁾ gezeigt werden konnte, trifft diese Annahme nicht zu. Bei Umlagerungen in der Kampferreihe nahm die katalytische Wirkung der Wolframtrioxydpräparate bei fortschreitendem Abbau des Ammoniumwolframats zunächst erwartungsgemäß zu. Merkwürdigerweise trat jedoch bei einem Ammoniakgehalt der Präparate von etwa 1% ein Maximum der Aktivität auf; bei weiterer Verringerung des Ammoniakgehaltes nahm die Aktivität wieder stark ab. Präparate, aus denen das gesamte Ammoniak abgespalten war, besaßen nur noch eine sehr geringe katalytische Wirkung. Dieser Befund wäre nicht auffällig, wenn zur vollständigen Abspaltung des Ammoniaks eine höhere Zersetzungstemperatur genommen worden wäre. Dies ist aber — wie bereits erwähnt — unnötig.

Um eine Erklärung für diese eigenartige Beziehung zwischen Ammoniakgehalt und katalytischer Wirksamkeit zu finden, war es von Interesse zu wissen, ob der Wirkungsgrad der Wolframtrioxydpräparate auch bei anderen katalytischen Reaktionen in ähnlicher Weise vom Ammoniakgehalt abhängig war. Bei Arbeiten über die

¹⁾ H. MEERWEIN u. Schering-Kahlbaum A.-G., DRP. 570957 und 598389.

Einwirkung suspendierter Substanzen auf Reaktionen in flüssigen Systemen hatte es sich gezeigt¹⁾, daß die Rohrzuckerinversion in konzentrierten Metallsalzlösungen durch suspendierte Substanzen stark beeinflußt wurde. Infolgedessen wurde untersucht, ob und wie stark die Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion in wäßrigen Wolframtrioxydsuspensionen beschleunigt wurde und in welcher Beziehung diese Beschleunigung zum Ammoniakgehalt der suspendierten Präparate stand.

II. Anordnung und Ergebnis der Versuche

Käufliche Wolframsäure (Wolframsäure reinst von E. MERCK) nimmt, wenn man sie 1—2 Tage über konzentrierter Ammoniumhydroxydlösung stehen läßt, Ammoniak auf, wobei die gelbe, in Wasser fast unlösliche Wolframsäure in ein weißes Ammoniumsalz übergeht, das in Wasser ziemlich leicht — mit neutraler Reaktion — löslich ist. Die Zusammensetzung eines auf diese Weise gewonnenen Ammoniumsalzes ist nicht immer gleich, es enthält etwa 7,5% Ammoniak und etwa 8,5% Wasser und besteht anscheinend hauptsächlich aus einem wasserhaltigen Ammoniumdiwolframat der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Für eine solche Verbindung berechnet sich ein Gehalt von 6,37% Ammoniak und 6,74% Wasser. Daß die tatsächlich gefundenen Gehalte an Ammoniak und Wasser höher liegen, ist darauf zurückzuführen, daß die auf die beschriebene Weise dargestellten Ammoniumsalze wechselnde Mengen Ammoniak und Wasser adsorbieren und diese erst sehr langsam beim Stehen an der Luft wieder abgeben.

Der Abbau des Ammoniumsalzes wurde in der Weise durchgeführt, daß das Salz bei 375° mit überhitztem Wasserdampf behandelt wurde. Um die Abspaltung des Ammoniaks bei einem bestimmten Ammoniakgehalt abbrechen zu können, wurde eine der Menge des abzuspaltenen Ammoniaks entsprechende Menge verdünnter Salzsäure, die mit Methylorange versetzt war, vorgelegt. Sobald soviel Ammoniak abgespalten war, wie zur Neutralisierung der vorgelegten Salzsäure erforderlich war, wurde der Versuch abgebrochen. Der Ammoniakgehalt der auf diese Weise gewonnenen Wolframtrioxydpräparate lag zwischen 1,72 und 0,06%.

Von diesen Wolframtrioxydpräparaten wurden je 2 g in fünf gut schließende Stöpselflaschen eingewogen und mit 20 cm³ einer

¹⁾ F. REIFF, R. NEUMANN u. RICHARD A. J. SCHULZ, Z. anorg. allg. Chem. 237 (1938), 145.

10%igen Rohrzuckerlösung versetzt. Dann wurden diese Suspensionen in einem Thermostaten bei 35° kräftig geschüttelt. In geeigneten Zeitabständen wurden die Flaschen aus dem Thermostaten herausgenommen, der Inhalt 30—40 Minuten zentrifugiert und das klare Zentrifugat im Polarisationsapparat untersucht. In Tabelle 1 sind die Inversionskonstanten

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a - x}$$

der wäßrigen Wolframtrioxydsuspensionen nach dem Ammoniakgehalt der suspendierten Präparate angeordnet. Deutlich erkennt

Tabelle 1

Geschwindigkeitskonstanten der Rohrzuckerinversion in wäßrigen Wolframtrioxydsuspensionen in Abhängigkeit vom Ammoniakgehalt der suspendierten Präparate

% NH ₃	1,72	1,34	1,21	1,10	0,99	0,89	0,75	0,64	0,30	0,06	0,00
$k \cdot 10^6$	48	163	239	308	384	214	193	147	76	23	< 1

man, daß die Inversionskonstanten der Suspensionen mit abnehmendem Ammoniakgehalt zunächst größer werden, bei einem Ammoniakgehalt von etwa 1% ein Maximum durchlaufen und bei weiterer Verringerung des Ammoniakgehaltes wieder kleiner werden. In der Suspension eines völlig ammoniakfreien Wolframtrioxydpräparates verläuft die Rohrzuckerinversion unter den Versuchsbedingungen bereits wieder außerordentlich langsam.

III. Reaktionsbeschleunigung durch echt und kolloidal gelöste Wolframsäure

Die in den wäßrigen Wolframtrioxydsuspensionen beobachtete Beschleunigung der Rohrzuckerinversion ist offensichtlich ganz oder doch zu einem wesentlichen Teil durch die Wirkung echt und kolloidal gelöster Wolframsäure bedingt. Allerdings ist die Löslichkeit von Wolframsäure in Wasser sehr gering. Nach A. J. RABINOWITSCH und V. A. KARGIN¹⁾ beträgt sie nur $1,5 \cdot 10^{-5}$ Äquivalent/Liter, und der Wasserstoffexponent einer bei 18° gesättigten Lösung ist 4,8. In einer Lösung von so geringer Azidität ist die Inversionsgeschwindigkeit selbst bei 35° noch außerordentlich langsam. Wolframsäure löst sich in Wasser aber auch in kolloidaler Form. Nach A. J. RABINOWITSCH¹⁾ enthält ein konzentriertes Wolframsäuresol mehr Wolframsäure in kolloider Form, als in echt gelöstem Zustand. Es wäre denkbar, daß Ammoniak bei der Bildung der kolloiden Wolframsäure-

¹⁾ A. J. RABINOWITSCH u. V. A. KARGIN, Z. physik. Chem. Abt. A 152 (1931), 26.

lösung peptisierend wirkt, und daß im Zusammenhang damit die jeweilige Ammoniakkonzentration einen Einfluß darauf ausübt, wieviel Wolframsäure kolloidlöslich ist.

Um festzustellen, in welchem Maße die beobachtete Beschleunigung der Rohrzuckerinversion durch echt und kolloidal gelöste Wolframsäure verursacht ist, wurde folgende Versuchsanordnung gewählt: Fünf Wolframtrioxydpräparate mit verschiedenem Ammoniakgehalt wurden einmal in der oben beschriebenen Weise in wäßriger Zuckerlösung suspendiert und die Inversionsgeschwindigkeit der Suspensionen bei 35° bestimmt. Die in den Suspensionen gemessenen Inversionskonstanten sind in Tabelle 2 unter Susp. I aufgeführt. Sodann wurden Proben der gleichen Wolframtrioxydpräparate in einem Thermostaten von 35° mehrere Stunden nur mit Wasser geschüttelt. Darauf wurden die wäßrigen Suspensionen durch ein mittelfeines, für feindisperse Kolloidteilchen also durchlässiges Ultrafilter ultrafiltriert. In einem Teile des Ultrafiltrates wurde die Wasserstoffionenaktivität mit der Chinhydronelektrode gemessen, in einem anderen Teile nach Zusatz von Rohrzucker die Inversionsgeschwindigkeit bei 35° bestimmt. Die in den Ultrafiltraten gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 2 als U. I bezeichnet.

Tabelle 2

Versuchs-Nr.	% NH ₃	Inversionskonstante $k \cdot 10^6$				pH $b \cdot 20^0$	
		Susp. I	U. I	U. II	Susp. II	U. I	U. II
1	0,70	165	110	0,7	57	2,40	4,00
2	0,91	250	126		124	2,25	
3	1,26	202	102		104	2,38	
4	1,34	163	104		57	2,33	
5	0,86	117	78	0,4	41	2,70	4,20

Anmerkung: Bei Versuch 5 ist der Abbau des Ammoniumsalzes bei 400°, also bei einer höheren Temperatur durchgeführt worden. Aus den gefundenen Werten sieht man, daß eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur die katalytische Wirksamkeit stark herabsetzt.

Es ist anzunehmen, daß bei einer Schüttelzeit von 3—4 Stunden praktisch soviel Wolframsäure echt und kolloidal gelöst wird, wie unter den gegebenen Umständen gelöst werden kann. Diese Annahme konnte dadurch bewiesen werden, daß in zwei Fällen der Ultrafilterrückstand des Ultrafiltrates U. I nochmals unter gleichen Bedingungen mit Wasser geschüttelt wurde. Die in den Ultrafiltraten dieser Suspensionen nach Zusatz von Rohrzucker gemessenen Inversionskonstanten, die in Tabelle 2 als U. II aufgeführt

sind, sind außerordentlich klein. Dem entspricht, daß in den Ultrafiltraten U. II nur eine p_H -Zahl von 4,0—4,2 gefunden wurde, während in den Ultrafiltraten U. I ein Wasserstoffexponent von 2,25—2,40 gemessen wurde. Aus den Versuchsdaten ist aber auch zu ersehen, daß die Wasserstoffionenaktivität der Ultrafiltrate U. II nur wenig größer ist als die von A. J. RABINOWITSCH¹⁾ in echt gelöster Wolframsäure gefundene. Daraus folgt, daß in den Ultrafiltraten U. II neben echt gelöster Wolframsäure nur noch geringe Mengen kolloidal gelöster Wolframsäure vorhanden sind. Somit ist bewiesen, daß der kolloidlösliche Anteil der Wolframtrioxydpräparate bei der ersten Behandlung mit Wasser praktisch vollständig in Lösung geht.

Aus der Größe der in den Ultrafiltraten U. I gemessenen Inversionskonstanten ergibt sich nun, daß die in den Suspensionen Susp. I gefundene Inversionsgeschwindigkeit zu 50—67% durch echt und kolloidal gelöste Wolframsäure bedingt ist. Für Präparate mit einem Ammoniakgehalt von 0,7—1,3% scheint der Ammoniakgehalt keinen oder doch nur einen geringen Einfluß auf die Größe der Kolloidlöslichkeit auszuüben, denn die k -Werte und die p_H -Zahlen der Ultrafiltrate U. I sind — wenn man von Versuch 5 absieht — untereinander annähernd gleich. Bemerkenswert ist, daß in den Ultrafiltraten U. I nur sehr geringe Mengen Ammoniak nachzuweisen waren, während der Ammoniakgehalt der Rückstände fast ebenso groß war wie der Ammoniakgehalt der Ausgangsprodukte. Ammoniak ist also nicht in wasserlöslicher Form vorhanden. Daraus kann man schließen, daß im untersuchten Konzentrationsbereich weniger der Ammoniakgehalt als andere Faktoren — in erster Linie wohl die Teilchengröße der Wolframtrioxydpräparate — bedingen, wieviel Wolframsäure kolloidlöslich ist.

IV. Reaktionsbeschleunigung durch suspendierte Wolframsäure

Durch die Versuchsergebnisse konnte bewiesen werden, daß der kolloidlösliche Anteil der Wolframtrioxydpräparate beim ersten Schütteln mit Wasser praktisch vollständig in Lösung geht und daß man durch erneutes Schütteln der Präparate mit frischem Wasser ein Ultrafiltrat (U. II) bekommt, das nur noch sehr geringe Mengen kolloidlöslicher Wolframsäure enthält und bei 35° Rohrzucker nur noch außerordentlich langsam invertiert ($k < 1 \cdot 10^{-6}$). Wird aber ein in gleicher Weise durch Schütteln mit Wasser vorbehandeltes Präparat in Wasser unter Zusatz von Rohrzucker suspendiert, so findet man

¹⁾ A. J. RABINOWITSCH u. V. A. KARGIN, l. c.

in der Suspension Inversionskonstanten von $50\text{--}100 \cdot 10^{-6}$ (in Tabelle 2 als Susp. II bezeichnet). Die Rohrzuckerinversion verläuft also in dieser Suspension etwa hundertmal so schnell wie im Ultrafiltrat.

Die in den Suspensionen Susp. II gemessenen Konstanten sind kleiner als die Konstanten, die in den Suspensionen der vorher nicht mit Wasser behandelten Präparate gefunden worden sind. Denn diese — in Tabelle 2 als Susp. I bezeichnet — sind, wie die Versuchsergebnisse zeigen, etwa zwei- bis dreimal so groß. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß die in den Suspensionen Susp. I gemessene Beschleunigung zu $50\text{--}67\%$ durch echt und kolloidal gelöste Wolframsäure bedingt ist. Zieht man diesen Anteil ab, so kommt man zu Werten, die — innerhalb der Fehlergrenzen und unter Berücksichtigung der geringen, durch echt gelöste Wolframsäure verursachten Beschleunigung — fast genau so groß sind, wie die in den Suspensionen Susp. II gefundenen Konstanten. Die in der ursprünglichen Wolframsäuresuspension gemessenen Beschleunigung ist also gleich der Summe der durch echt- und kolloidgelöste Wolframsäure bedingten Beschleunigung und der Beschleunigung, die in der Suspension der vorher schon einmal mit Wasser geschüttelten Präparate gefunden worden ist.

$$k_{\text{Susp. I}} = k_{\text{U. I}} + k_{\text{Susp. II}}$$

Die Beschleunigung der Rohrzuckerinversion in den Suspensionen der vorher mit Wasser geschüttelten Präparate ist — worauf bereits hingewiesen wurde — nur zu einem sehr geringen Teile durch echt- und kolloidgelöste Wolframsäure bedingt. Zum größten Teile ist sie offenbar durch suspendierte Wolframtrioxydteilchen verursacht. Es ist anzunehmen, daß die Reaktionsbeschleunigung durch Wasserstoffionen bewirkt wird, die sich an der Oberfläche der suspendierten Teilchen befinden, so daß dieser Effekt das Vorhandensein einer wirksamen Oberfläche bzw. einen geeigneten Dispersitätsgrad des Wolframtrioxyds voraussetzt. Stimmt diese Annahme, dann ist die Inversionsgeschwindigkeit in den Suspensionen Susp. II bei denjenigen Präparaten am größten, die die wirksamste Oberfläche besitzen.

Nun ergibt sich aber aus Tabelle 2, daß die Inversionsgeschwindigkeit der Suspensionen Susp. II vom Ammoniakgehalt der suspendierten Präparate abhängig und bei einem Ammoniakgehalt von etwa 1% am größten ist. Diesem Ammoniakgehalt entspricht ein Wassergehalt von etwa $1,15\%$. Daraus folgt mit großer Wahrschein-

lichkeit, daß Präparate mit etwa 1% Ammoniak und etwa 1,15% Wasser eine besonders wirksame Oberfläche besitzen. Kleineren k -Werten entsprechen Präparate mit einer weniger wirksamen Oberfläche. Solange die Präparate noch mehr als 1% Ammoniak enthalten, ist die durch sie verursachte Inversionsbeschleunigung wohl auch deshalb so gering, weil das Ammoniumsalz noch nicht weit genug abgebaut ist. Die Abnahme der Inversionsgeschwindigkeit bei den Präparaten, die weniger als 1% Ammoniak enthalten, ist anscheinend nur dadurch begründet, daß die Verringerung des Ammoniak- und Wassergehaltes die Wirksamkeit der Oberfläche stark herabsetzt.

Diese Deutung wird dadurch gestützt, daß bei den eingangs erwähnten und von anderer Seite¹⁾ untersuchten Umlagerungen in der Kampferreihe die gleiche Abhängigkeit der katalytischen Wirksamkeit vom Ammoniakgehalt festgestellt werden konnte. Die gleiche Abhängigkeit zeigte sich auch in der Größe des „thermischen Effektes“²⁾, der bei der Suspendierung der Wolframtrioxydpräparate in Terpentinöl beobachtet wurde. Nach den bisherigen Erfahrungen an durch heterogene Katalysatoren beschleunigten Reaktionen ist der Schluß berechtigt, daß bei diesen Reaktionen ebenfalls diejenigen Präparate die größte katalytische Wirkung ausüben, die eine besonders wirksame Oberfläche besitzen. Bemerkenswert ist, daß bei den Wolframtrioxydpräparaten auch dann noch ein thermischer Effekt gefunden wurde, wenn der kolloidlösliche Anteil durch Schütteln mit Wasser in Lösung gebracht und abgetrennt und das Präparat durch Erhitzen im Trockenschrank von anhaftendem Wasser befreit worden war. Dieses Verhalten entspricht völlig der Inversionsbeschleunigung, die in den Suspensionen der vorher mit Wasser geschüttelten Präparate beobachtet worden ist.

V. Deutung der durch die Wolframtrioxydpräparate verursachten Reaktionsbeschleunigung

Wenn das wolframsaure Salz, das sich bei der Einwirkung von konz. Ammoniumhydroxydlösung auf Wolframsäure bildet, mit Wasserdampf zu katalytisch wirksamen Substanzen abgebaut wird, liegen in diesen Präparaten wahrscheinlich keine chemisch definierten Verbindungen vor. Experimentell ist festgestellt worden, daß, wenn man die Präparate gründlich mit Wasser schüttelt und dann filtriert,

¹⁾ H. MEERWEIN, l. c.

²⁾ F. REIFF, R. NEUMANN u. RICHARD A. J. SCHULZ, l. c.

n der kolloidalen Wolframsäurelösung Ammoniak nicht nachzuweisen ist. Da — soweit bekannt — auch die Ammoniumsalze der höheren Wolframsäuren wasserlöslich sind, kann man annehmen, daß die katalytisch wirksamen Präparate keine Ammoniumsalze irgendwelcher Polywolframsäuren sind, wobei allerdings möglich ist, daß solche Salze während der Zersetzung vorübergehend existiert haben. Der Abbau erfolgt aber auch nicht in der Weise, daß durch die Einwirkung des überhitzten Wasserdampfes Ammoniakmoleküle durch Wassermoleküle ersetzt werden; vielmehr werden, wie durch Analyse festgestellt wurde, Wasser- und Ammoniakmoleküle stets in gleichem Maße abgespalten.

Daraus folgt, daß in der kolloidalen Wolframsäurelösung lediglich ein Gemisch echt und kolloidal gelöster Wolframsäuren von verschiedenem Polymerisationsgrad vorliegt, und daß die in den Ultrafiltraten U. I gemessene Beschleunigung der Rohrzuckerinversion nur durch diese echt und kolloidal gelöste Wolframsäure verursacht ist.

Die wäßrigen Suspensionen der Ultrafiltrerrückstände der eben erwähnten kolloidalen Wolframsäurelösungen beschleunigen — wie aus Tabelle 2 hervorgeht — die Rohrzuckerinversion ebenfalls erheblich. Obwohl Ammoniak in diesen Rückständen nicht in wasserlöslicher Form vorliegt, ist die Beschleunigung vom Ammoniakgehalt dieser Rückstände abhängig. Es wäre möglich, daß sich beim Abbau des Ammoniumsalzes Amidowolframsäuren unbekannter Zusammensetzung gebildet haben, von denen anzunehmen ist, daß sie wasserunlöslich sind. In einem solchen Molekül können jedoch die Wasserstoffionen der Hydroxylgruppe durch Polarisierung unter Umständen so reaktionsfähig werden, daß sie inversometrisch wirksam sind. Wahrscheinlicher ist aber, daß die in diesen Suspensionen beobachtete Inversionsbeschleunigung durch die folgende, mit den Versuchsergebnissen in Einklang stehende Annahme zu erklären ist: Die Wolframtrioxydmoleküle, die beim Abbau durch die Abspaltung der Ammoniak- und Wassermoleküle in zunehmendem Maße entstehen, treten zunächst nur zu ziemlich hochdispersen Teilchen zusammen. Eine Bildung größerer Molekülkomplexe findet vorläufig nicht statt, denn einmal ist die Abbautemperatur verhältnismäßig niedrig. Von größerer Bedeutung ist aber, daß die noch nicht ausgetriebenen Wasser- und Ammoniakmoleküle zwischen den hochdispersen Wolframtrioxydteilchen lagern und die Bildung größerer Molekülkomplexe dadurch verhindern, daß sie die endständigen Affinitäten der hochdispersen Teilchen absättigen. Andererseits werden aber die an der Teilchen-

oberfläche adsorbierten und dort festgehaltenen Wasser- und Ammoniakmoleküle stark polarisiert. Dadurch werden die Wasserstoffionen reaktionsfähiger, so daß sie, wenn sie auch nicht von der Oberfläche abgetrennt werden können, doch inversometrisch wirksam sind. Demnach wird die Beschleunigung der Rohrzuckerinversion in diesen Suspensionen durch Wasserstoffionen der suspendierten Teilchen bewirkt, die sich durch eine besondere Reaktionsfähigkeit auszeichnen.

Ist der Ammoniakgehalt der Wolframtrioxydpräparate höher als 1%, dann hat sich anscheinend noch nicht genug Wolframtrioxyd gebildet. Sinkt der Ammoniakgehalt unter 1% und in entsprechender Weise auch der Wassergehalt, dann reicht offenbar die Konzentration der Ammoniak- und Wassermoleküle nicht mehr aus, um die Restvalenzen abzusättigen. Infolgedessen vereinigen sich die hochdispersen Wolframtrioxydteilchen zu größeren Molekülaggregaten, die ihrerseits auch nicht mehr eine so stark polarisierende Wirkung ausüben können. Bei einem Ammoniakgehalt von etwa 1% und einem Wassergehalt von etwa 1,15% besteht anscheinend ein Optimum: Wolframtrioxyd hat sich bereits in ausreichender Menge gebildet. Wasser- und Ammoniakmoleküle sind noch in genügender Zahl vorhanden, um die Restvalenzen der hochdispersen Wolframtrioxydteilchen abzusättigen und dadurch die Bildung größerer Molekülaggregate zu verhindern. Infolgedessen besitzen die Wolframtrioxydteilchen einen so hohen Dispersitätsgrad, daß ihre polarisierende Wirkung ausreicht, um einen Teil der an der Teilchenoberfläche befindlichen Wasserstoffionen so reaktionsfähig zu machen, daß sie die Rohrzuckerinversion in der beobachteten Weise beschleunigen.

Zusammenfassung

1. In wäßrigen Wolframtrioxydsuspensionen ist die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers vom Ammoniakgehalt der suspendierten Wolframtrioxydpräparate abhängig und erreicht bei einem Ammoniakgehalt von etwa 1% ein Maximum.

2. Die katalytisch wirksamen Präparate sind wahrscheinlich keine definierten chemischen Verbindungen.

3. Die in den Suspensionen gemessene Inversionsbeschleunigung wird durch drei Faktoren bedingt:

a) Durch echtgelöste Wolframsäure. Dieser Anteil macht höchstens 1% der Gesamtbeschleunigung aus.

b) Durch kolloidal gelöste Wolframsäure. Der durch die Kolloidlöslichkeit der Präparate bedingte Anteil schwankt in den untersuchten

Fällen zwischen 50 und 67% der Gesamtbeschleunigung und ist vom Ammoniak- und Wassergehalt der Präparate ziemlich unabhängig.

c) Durch suspendierte Wolframtrioxydteilchen. Dieser Anteil schwankt in den untersuchten Fällen zwischen 34 und 50% der Gesamtbeschleunigung und ist vom Ammoniak- und Wassergehalt der suspendierten Präparate abhängig. Bei einem Ammoniakgehalt von etwa 1% und einem Wassergehalt von etwa 1,15% war dieser Anteil besonders groß.

4. Es wird angegeben, wie man sich die durch suspendierte Wolframtrioxydteilchen bewirkte Beschleunigung der Rohrzuckerinversion vorstellen kann.

Marburg (Lahn), *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1938.